

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

Институт

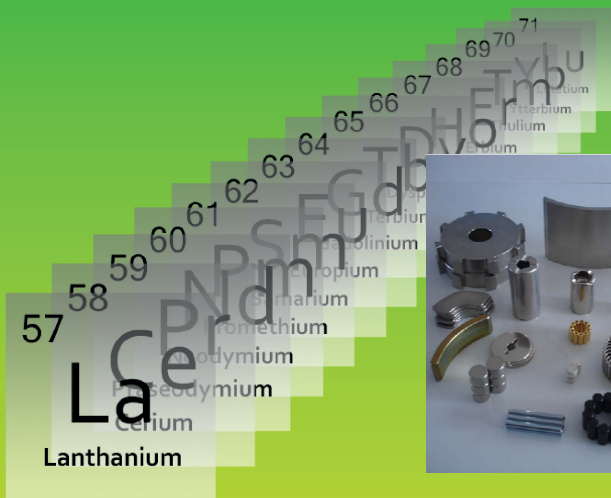
**естественных наук**

**Н. В. КУДРЕВАТЫХ**

**А. С. ВОЛЕГОВ**

# МАГНЕТИЗМ

# Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Н. В. Кудреватых, А. С. Волегов

# Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений

Рекомендовано методическим советом УрФУ  
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся  
по программе магистратуры по направлениям подготовки  
03.03.02 «Физика», 27.03.01 «Стандартизация и метрология»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2015

УДК 539.2/6(075.8)  
К888

Рецензенты:

Н. В. М у ш н и к о в, член-корреспондент РАН,  
заведующий лабораторией ферромагнитных сплавов  
(Институт физики металлов УрО РАН);

А. С. Е р м о л е н к о, доктор физико-математических наук, профессор  
(Институт физики металлов УрО РАН)

**Кудреватых, Н. В.**

К888 Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений : [учеб. пособие] / Н. В. Кудреватых, А. С. Волегов ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 198 с.  
ISBN 978-5-7996-1604-5

В учебном пособии изложены сведения о магнетизме редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений, начиная с истории открытия редкоземельных элементов и до современных представлений о природе их магнетизма. Учебное пособие позволит студентам лучше понимать физические принципы использования интерметаллидов в практических приложениях и может служить основой для разработки ими новых магнитных материалов после окончания университета.

УДК 539.2/6(075.8)

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	5
1. Краткая история открытия редкоземельных элементов, мировые и российские запасы, практическое применение сплавов и соединений на их основе .....	6
1.1. История открытия редкоземельных элементов .....	6
1.2. Краткие сведения о месторождениях и мировых запасах редкоземельных элементов .....	10
1.3. Российские месторождения редкоземельных элементов .....	15
1.4. Области потребления редкоземельных элементов .....	19
2. Электронная структура редкоземельных элементов (положение в периодической системе, квантовые числа и правила Хунда). Магнитные моменты атомов редкоземельных элементов .....	24
3. Кристаллическая структура редкоземельных металлов. Лантаноидное сжатие .....	35
4. Магнитная структура редкоземельных металлов .....	41
5. Феноменология и физическая природа возникновения неколлинеарных магнитных структур в редкоземельных металлах .....	45
6. Магнитокристаллическая анизотропия в редкоземельных металлах .....	53
6.1. Математическое описание явления магнитокристаллической анизотропии .....	53
6.2. Методы определения констант магнитокристаллической анизотропии сильно анизотропных магнетиков .....	55
6.3. Константы магнитокристаллической анизотропии редкоземельных металлов и эксперименты по выяснению природы анизотропии в них .....	60
6.4. Элементы теории магнитокристаллической анизотропии по механизму кристаллического поля и анизотропного обмена .....	65

7. Магнитоупругие явления и магнитострикция в редкоземельных металлах .....	73
8. Теоретическое рассмотрение температурных зависимостей спонтанной намагниченности и коэффициентов магнитокристаллической анизотропии в рамках локализованной модели .....	83
9. «Магнитное» применение редкоземельных металлов. Интерметаллиды. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов (основные понятия) .....	88
10. Наиболее типичные кристаллические структуры интерметаллидов на основе редкоземельных элементов .....	96
11. Обменные взаимодействия в интерметаллидах на основе редкоземельных металлов .....	103
12. Спонтанная намагниченность соединений редкоземельных элементов на основе железа и кобальта .....	110
13. Температурные зависимости намагниченности подсистем R- и 3d-ионов в соединениях редкоземельных элементов на основе железа и кобальта .....	123
14. Магнитокристаллическая анизотропия соединений редкоземельных элементов на основе железа и кобальта .....	140
15. Анизотропная магнитострикция интерметаллидов P3Э – 3d-элемент .....	169
15.1. Концентрационные и температурные зависимости констант анизотропной магнитострикции в системе интерметаллидов $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Co}_{17}$ .....	170
15.2. Анизотропная магнитострикция соединений $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ .....	174
15.3. Анизотропная магнитострикция соединений $\text{Er}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ .....	177
15.4. Анизотропная магнитострикция монокристаллов редкоземельных соединений типа $\text{RT}_2$ .....	182
15.5. Магнитострикционные материалы на основе соединений типа $\text{RT}_2$ .....	188
Заключение .....	193
Список библиографических ссылок .....	194
Список рекомендуемой литературы .....	195

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебном пособии по спецкурсу «Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений» для студентов старших курсов кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов Уральского федерального университета речь пойдет об уникальных химических элементах, размещенных в одной ячейке Периодической системы элементов Д. И. Менделеева под № 57, их физических свойствах (прежде всего магнитных) в конденсированной фазе (металле) и целом ряде бинарных и тройных интерметаллических соединений, в состав которых входит редкоземельный элемент (РЗЭ, R).

«Теснота жизни» в одной ячейке периодической системы заставила ученых в итоге поместить их в отдельную «квартиру» – шеренгу лантаноидов длиной в 15 элементов ниже основной таблицы и назвать ее *terrae rarae* – «редкие земли», или лантаноиды (лантаниды). Как пишет М. Бондарь, «...хотя и оказалось, что они не такие уж и редкие по распространенности, но их открытие и изучение напрямую связано с фамилиями редких ученых, редкими событиями и редкими по своей значимости открытиями, которые сплелись в одну историю длиною в полтора века (начиная с 1787 г. и заканчивая 1947 г.)» [1].

Следующие полвека ушли на разведку рудных месторождений редкоземельных элементов, организацию добычи, обогащение рудного продукта, создание технологий их извлечения и разделения, очистки и применений в различных областях науки и техники, как правило, обусловившее качественное и почти революционное развитие этих областей (в частности – магнитотвердых материалов).

В книге кратко освещены в основном только стороны «магнитной жизни» РЗЭ, т. е. дано рассмотрение их физико-химических свойств под углом зрения практической полезности в качестве компонент тех или иных магнитных материалов, что, учитывая профиль кафедры и научную ориентацию авторов, вполне естественно.

# **1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, МИРОВЫЕ И РОССИЙСКИЕ ЗАПАСЫ, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

## **1.1. История открытия редкоземельных элементов**

В 1787 г. лейтенант шведской армии минералог-любитель Карл Аррениус нашел в заброшенном карьере поблизости от шведской деревни Иттерби неизвестный прежде черный блестящий минерал и назвал его в честь местонахождения – иттербит. Это событие положило начало эры открытий редкоземельных элементов (РЗЭ, R) и их последующих практических применений.

Через семь лет, в 1794 г., финский профессор Ю. Гадолин исследовал иттербит и обнаружил в нем среди соединений магния, железа и кремния неизвестную ранее примесь, похожую одновременно и на оксид кальция, и на оксид алюминия. Гадолин назвал эту примесь иттриевой землей. В то время землями называли тугоплавкие плотные оксиды металлов. Примечателен тот факт, что, проявив уважение к финскому ученому, шведский химик А. Экберг спустя три года после открытия иттриевой земли предложил переименовать иттербит в гадолинит. После описанного открытия многие знаменитые ученые проявили необычайный интерес к иттриевой земле и минералу гадолиниту.

Научный коллектив знаменитого шведского химика Й. Я. Берцелиуса и его студенты продолжили изучение находки С. Аррениуса и открытия Ю. Гадолина. Й. Берцелиус, будучи уникальным ученым, сочетающим в себе новаторские идеи и широту взглядов истин-

ного энциклопедиста, открыл целых три элемента: радиоактивный торий, селен и церий. Но главное – он воспитал целую группу молодых ученых, которым впоследствии было суждено открыть большинство редкоземельных металлов (РЗМ). До поры до времени никто не догадывался, что иттриевая земля содержит оксиды не одного, а целого семейства новых элементов – иттрия (Y), лантана (La), тербия (Tb), эрбия (Er) и иттербия (Yb).

Ученик Берцелиуса – К. Мосандер увлекся изучением другой редкой земли – цериевой, доказав, что и в ней содержится несколько неизвестных науке элементов, и предположил, что такие тайны скрывает и иттриевая земля. Именно он обнаружил в цериевой земле следы нового элемента лантана (La), буквально скрывавшегося за церием (отсюда и его название – лантан, от греческого слова «скрытый»). Он же предложил назвать все похожие на него элементы лантанидами или лантаноидами.

Так или иначе, но любопытство К. Мосандера заставило его вновь обратиться к изучению иттрия и иттриевой земли. Из иттриевой земли он сумел выделить поочередно желтый, розоватый и бесцветный осадки оксидов новых элементов. Названия, которые дал К. Мосандер этим оксидам и соответствующим им элементам, символизировали разделение исходной иттриевой земли, обнаруженной в минерале гадолините: от начальной части названия деревни Иттерби «итт» получила свое имя бесцветная окись иттрия, от «тер» – желтая, ставшая тербиевой землей, и от «эрб» – розоватая, именуемая с тех пор эрбиевой.

В 40–60-х гг. XIX в. в Ильменских горах Урала был обнаружен еще один неизвестный черно-бархатистый (как и иттербит!) минерал, названный в честь настоятеля рудника полковника Самарского – самарскитом. По названию минерала обнаруженный в нем новый элемент французский химик Ф. Лекок де Буабодран назвал самарием (Sm). В дальнейшем в этом же минерале были открыты празеодим (Pr), неодим (Nd) и гадолиний (Gd). Не все просто было с компонентом гадолинита – эрбиевой землей, которая оказалась смесью нескольких оксидов неизвестных лантаноидов.



В итоге швейцарский химик Ж.-Ш. Мариньяк, француз Ф. Леккок де Буабодран и шведский химик П. Т. Клеве выделили из эрбиевой земли, наряду с самим эрбием (Er), новые элементы – тулий (Tm), гольмий (Ho) и диспрозий (Dy). В названиях первых двух из них была запечатлена Скандинавия, названия элементам № 67 и № 69 дал П. Клеве: Holmia – так пишется по-латыни старинное название Стокгольма, Thule – так во времена Римской империи называли Скандинавию и север Европы. Сложнее всего было с диспрозием (Dy); элемент получил вполне оправданное название: диспрозий означает труднодоступный. Спустя некоторое время исследователю самарскита француз Э. Демарсе удалось получить еще один неизвестный элемент, получивший название европий (Eu). С иттербием (Yb) же связано открытие лютеция (Lu) – последнего из редкоземельной семьи, обнаруженного на нашей планете. Это случилось в 1905 г., когда Ж. Урбен (Франция), а немного спустя К. Ауэр фон Вельсбах (Австрия) сообщили, что в иттербиевой земле есть еще один новый элемент – лютеций (Lutetium – старинное латинское название Парижа).

Так в начале XX в. почти все члены редкоземельной семьи были обнаружены и описаны. Оставалась пустой только клетка периодической таблицы под № 61. Этот элемент открывали, закрывали и вновь открывали много раз. Но в 1947 г. была поставлена точка: американские исследователи Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл действительно нашли его среди продуктов, образующихся в ядерном реакторе. Последний лантаноид и последний редкоземельный элемент получил свое название в честь подарившего людям огонь Прометея – прометий (Pm). Открытием прометия завершилась удивительная история длиной в 160 лет (табл. 1). И как говорил Ж. Урбен после того, как совершил 15 тыс. кристаллизаций для выделения лютеция, «история открытия редких земель – море ошибок, и истина в нем тонула». Но великие химики трех веков справились со своей задачей и подарили миру 17 новых элементов, изучение необычных и подчас уникальных свойств которых ведется и по сей день.

**Даты открытия РЗЭ и фамилии исследователей,  
которые это сделали\***

Название элемента	Символ элемента	Год открытия	Первооткрыватель	Страна, в которой сделано открытие
Иттрий	Y	1794	Ю. Гадолин	Финляндия
Церий	Ce	1803	Й. Берцелиус, М. Клапрот В. Хисингер	Германия Швеция
Лантан	La	1839	К. Мосандер	Швеция
Гадолиний	Er	1843	К. Мосандер	Швеция
Тербий	Tb	1843	К. Мосандер	Швеция
Иттербий	Yb	1878	Ж.-Ш. Мариньяк	Швейцария
Скандий	Sc	1879	Л. Нильсон	Швеция
Самарий	Sm	1879	Ф. Лекок де Буабодран	Франция
Гольмий	Ho	1879	П. Клеве	Швеция
Тулий	Tm	1879	П. Клеве	Швеция
Неодим	Nd	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	Австрия
Празеодим	Pr	1885	К. Ауэр фон Вельсбах	Австрия
Диспрозий	Dy	1886	Ф. Лекок де Буабодран	Франция
Гадолиний	Gd	1886	Ф. Лекок де Буабодран	Франция
Европий	Eu	1896–1901	Э. Демарсе	Франция
Лютеций	Lu	1907	Ж. Урбен К. Ауэр фон Вельсбах	Франция Австрия
Прометий	Pm	1945	Дж. Маринский, Л. Гленденин, Ч. Кориелл	США

\* Приводится по: [1].

## 1.2. Краткие сведения о месторождениях и мировых запасах редкоземельных элементов

Как уже было отмечено выше, термин «редкие земли» является не совсем адекватной характеристикой распространенности некоторых РЗЭ в земной коре. Источником происхождения слова «редкие» является тот долгий процесс их открытия и получения каждого элемента в чистом виде, что обусловлено их сильной «распыленностью» в земной коре (мало месторождений с высокой концентрацией РЗЭ в рудных породах), близостью атомных весов и химических свойств из-за почти одинаковой валентности (+3).

Еще в 1960-е гг. была составлена картина распространенности каждого из химических элементов периодической системы (табл. 2). Как видно, самым распространенным химическим элементом является кислород – 47 % (объемных). За ним следуют кремний (29,5 %) и алюминий (~8 %). Четвертое место занимает железо (4,65 %). Примечательным является положение неодима – широко применяемого в настоящее время для изготовления высокоэнергетических постоянных магнитов: он находится рядом с никелем и цинком, и его больше в земной коре по сравнению с медью и кобальтом. Действительно более редкими являются элементы конца редкоземельной линейки – тербий, диспрозий, гольмий, эрбий и особенно тулий и лютеций. Однако и их в земной коре больше, чем благородных металлов – серебра, палладия, золота и платины. Эти факты ставят под сомнение правильность термина «редкие земли». Однако этот термин существует практически уже два столетия и ни у какого реформатора не «поднимется рука» к смене их исторического названия.

Всего в земной коре насчитывается порядка 250 минералов, в состав которых входят РЗЭ. Примерно в 200 из них содержание  $R_2O_3$  не превышает 0,07 вес. %. Для промышленного извлечения представляют интерес лопарит, эвксенит, самарскит, монацит, бастнезит, апатит, фосфорит, ксенотим.

Т а б л и ц а 2

**Массовая доля различных химических элементов  
в земной коре\***

Название элемента	Символ элемента	Массовая доля элемента в земной коре, %
Кислород	O	47
Кремний	Si	29,5
Алюминий	Al	8,05
Железо	Fe	4,65
Кальций	Ca	2,96
Калий	K	2,5
Натрий	Na	2,5
Магний	Mg	1,87
Титан	Ti	0,45
Марганец	Mn	0,1
Фосфор	P	0,093
Фтор	F	0,066
Барий	Ba	0,065
Сера	S	0,047
Стронций	Sr	0,034
Углерод	C	0,023
Хлор	Cl	0,017
Цирконий	Zr	0,017
Рубидий	Rb	0,015
Ванадий	V	0,009
Хром	Cr	0,0083

## О к о н ч а н и е   т а б л . 2

Название элемента	Символ элемента	Массовая доля элемента в земной коре, %
Цинк	Zn	0,0083
Церий	C	0,007
Никель	Ni	0,0058
Медь	Cu	0,0047
Неодим	Nd	0,0037
Литий	Li	0,0032
Лантан	La	0,0029
Иттрий	Y	0,0029
Ниобий	Nb	0,002
Галлий	Ga	0,0019
Азот	N	0,0019
Кобальт	Co	0,0018
Свинец	Pb	0,0016
Торий	Th	0,0013
Бор	B	0,0012
Скандий	Sc	0,001
Празеодим	Pr	0,0009
Гадолиний	Gd	0,0008
Самарий	Sm	0,0008
Диспрозий	Dy	0,0005
Тербий	Tb	0,00043

\* Приводится по: [2].

Главные минералы: монацит, бастнезит, лопарит, апатит, фосфорит. В монацитах содержание  $R_2O_3$  достигает 50–68 %, однако в них присутствует ~10 % радиоактивного оксида тория ( $ThO$ ), что значительно усложняет их переработку. Мировые запасы редкоземельных металлов оцениваются в 100 млн т в пересчете на оксиды РЗМ.

Наибольшая часть мировых ресурсов этих металлов заключена в бастнезитовых месторождениях на территории Китая и США. Второй по величине сырьевой сегмент представлен монацитовыми месторождениями в Австралии, Бразилии, КНР, Индии, Малайзии, ЮАР, Шри-Ланке, Таиланде и США. Остальные ресурсы связаны с месторождениями ксенотима, ионно-абсорбционных глин, лопарита, фосфоритов, апатитов, вторичного монацита, эвдиалита и с жидкими отходами производства урана.

Распределение мировых запасов РЗМ представлено на рис. 1 по данным Геологической службы США [3]. Мировые запасы и база запасов редких земель по состоянию на начало XXI столетия Геологической службой США оцениваются следующим образом (в пересчете на оксиды редкоземельных металлов – РЗО, округленные данные) (табл. 3). В табл. 4 представлено содержание РЗЭ в наиболее крупных месторождениях.



Рис. 1. Распределение мировых запасов редкоземельных металлов

Т а б л и ц а 3

**Мировые запасы и база запасов РЗМ, тыс. т\***

Страна	Запасы	База запасов
Прочие страны	22 000	23 000
КНР	27 000	89 000
Бывш. СССР	19 000	21 000
США	13 000	14 000
Австралия	5 200	5 800
Индия	1 100	1 300
ЮАР	390	400
Бразилия	82	310
Малайзия	30	35
Шри-Ланка	12	13
<i>Всего</i>	100 000	110 000

\* Приводится по: [3].

Т а б л и ц а 4

**Среднее содержание редкоземельных элементов  
в наиболее крупных месторождениях мира**

Название месторождения	Массовая доля РЗЭ, %
Ловозерское (Россия)	1,1
Томторское (Россия)	12,8
Боян-Обо (Китай)	6,0
Маунтин-Пасс (США)	7,7

Основным производителем группы редкоземельных металлов вплоть до настоящего времени (2014 г.) является Китай, обеспечивавший более 90 % их мирового производства в 2011 г. Китай активно развивает все производства с использованием РЗМ, поэтому поставки на экспорт редкоземельного сырья и даже чистых оксидов и металлов в начале XXI в. им неуклонно сокращались. Это привело в начале 2011 г. к так называемому «редкоземельному кризису», когда цены на мировом рынке на наиболее востребованные РЗМ выросли в десять и более раз. Данное обстоятельство побудило многие страны, ранее покупавшие РЗЭ на мировом рынке (главным образом у Китая), вернуться к собственному производству (США, Россия) или диверсифицировать поставщиков (Япония, Германия) за счет освоения новых месторождений за пределами Китая (территории Австралии, Южной Африки, Канады, Вьетнама, Индии).

### **1.3. Российские месторождения редкоземельных элементов**

Запасы редкоземельных металлов в России учтены в рудах 14 месторождений, из которых преобладающая часть (60,2 %) заключена в апатит-нефелиновых рудах Кольского полуострова, при переработке которых РЗМ не извлекаются. Остальные запасы сосредоточены в лопаритовых рудах Ловозерского месторождения (14,2 % общероссийских запасов), редкоземельно-apatитовых рудах Селигдарского месторождения в Республике Саха, Якутия (22,8 %) и как попутные компоненты – в редкометалльных рудах Улуг-Танзекского месторождения (рис. 2).

На севере Республики Саха, Якутия находится самое крупное в России Томторское редкометалльное месторождение, представленное переотложенной корой выветривания пироксид-монацит-крандаллитовых руд, которое отличается наиболее высокими содержаниями оксида редких земель (13–14 %). В целом же содержание оксидов РЗЭ в месторождениях России не превышает 1,0–1,25 %



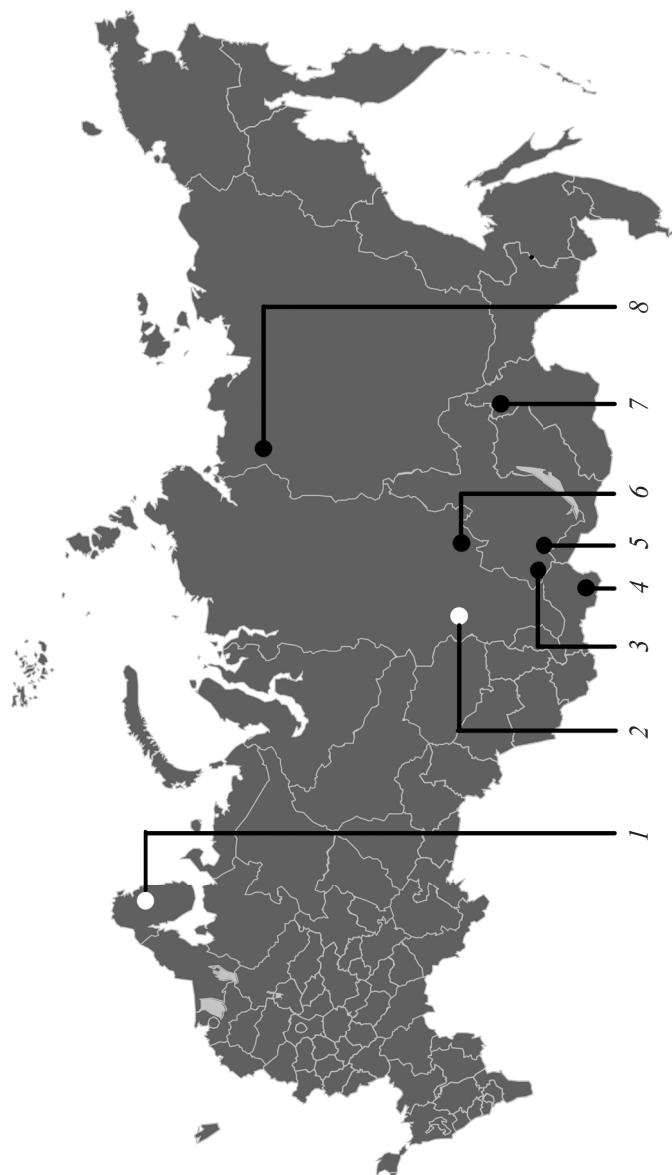


Рис. 2. Схема размещения наиболее перспективных для освоения или действующих месторождений РЗЭ на территории России:

белые кружки – отрабатываемые месторождения, черные – потенциальные объекты первоочередного освоения;  
 1 – Ловозерское месторождение; 2 – Зашихинское; 3 – Чукотское; 4 – Улут-Тенгское; 5 – Белозиминское;  
 6 – Селигдарское; 7 – Катугинское; 8 – Томторское

(табл. 5), а состав их преимущественно цериевый (элементы начала РЗЭ-ряда) (табл. 6), что не позволяет значительное количество запасов отнести к рентабельным. В настоящее время в России единственным поставщиком редкоземельного сырья является Ловозерское месторождение, руды которого содержат около 1 %  $R_2O_3$ , 0,24 %  $Nb_2O_5$  и 0,018 %  $Ta_2O_5$ . Получаемые лопаритовые концентраты содержат 30–31 % окислов РЗЭ, 7–8 % пентоксида ниобия, 0,5–0,6 % пентоксида тантала и 35–38 % диоксида титана.

Т а б л и ц а 5

**Содержание основных химических элементов и их соединений в базисных редкоземельных рудах России (вес. %)**

Лопарит (концентрат)	Фосфорит (руда)	Апатит (руда)
$TiO_2$ – 39,24	$P_2O_5$ – 3÷6	$P_2O_5$ – 39,5
$Nb_2O_5$ – 8,0	$U < 0,1$	$CaO$ – 50,9
$Ta_2O_5$ – 0,6	$S$ – 11,7	$F$ – 3,31
$ThO_2$ – 0,67	$CaO$ – 7,5	$SrO$ – 2,79
$Na_2O$ – 9,06	$Fe$ – 11,6	$R_2O_3$ – 0,98
$K_2O$ – 0,75	$C$ – 8,1	$Al_2O_3$ – 0,45
$SrO$ – 0,62	$CO_2$ – 3,9	$Fe_2O_3$ – 0,79
$SiO_2$ – 0,27	$R_2O_3$ – 0,2	$TiO_2$ – 0,71
$R_2O_3$ – 32,3	$Ni, Mo, Co < 0,1$	$SiO_2$ – 1,93

Лопарит – комплексный титанато-ниобат-танталат редкоземельных, щелочных и щелочно-земельных металлов, является основным сырьем пока единственного в России редкометалльного производителя – ОАО «Соликамский магниевый завод». В результате его переработки производятся хлориды, карбонаты, оксиды и гидроксиды редких земель, ниобия, тантала и титана. Ни одно предприятие России пока (в отличие от бывшего СССР) не производит конечных РЗЭ-продуктов – чистых оксидов и чистых металлов РЗЭ.

Т а б л и ц а 6

**Содержание РЗМ в концентратах, вес. %**

RE	Лопарит	Апатит	Фосфорит
Y	0,01	4,8	14,2
La	25	27,4	18,9
Ce	53	42,8	30,8
Pr	6	4,9	2,8
Nd	14	13,9	18,6
Sm	0,9	2,1	3,3
Eu	0,08	0,7	0,6
Gd	0,56	1,7	4,7
Tb	0,37	0,1	0,5
Dy	0,12	1,1	2,4
Ho	0,08	0,1	0,2
Er	0,016	0,4	1,4
Tm	0,003	–	0,1
Yb	0,01	0,1	1,1
Lu	0,002	–	0,2

Решению этой задачи посвящена недавно принятая Правительством РФ Программа повышения конкурентоспособности российской промышленности, составной частью которой является подпрограмма «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» на период с 2013 по 2020 г. Реализация этой программы должна позволить России стать полностью независимой от внешнего мира в вопросе о редкоземельном сырье и, более того, стать одним из крупнейших «игроков» на мировом рынке редкоземельной продукции. Одной из главных задач этой Программы является

освоение месторождений РЗЭ (как природных, так и техногенных) с большей долей среднетяжелых РЗЭ (гадолиния, тербия, диспрозия), которые наиболее дефицитны на сегодняшний день на мировом рынке (их доля в производимом в настоящее время лопаритовом концентрате не превышает 0,3 % !).

## **1.4. Области потребления редкоземельных элементов**

Применение редкоземельных элементов можно разделить на следующие области:

- сферы, где используются неразделенные элементы (металлургия, производство катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности, выпуск перезаряжаемых аккумуляторных батарей, стекла и полировальных порошков);

- сферы, требующие использования разделенных элементов (производство каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей – церий; магнитов – самарий, неодим, тербий, диспрозий; люминофоров – иттрий, европий и тербий; конденсаторов – лантан; оптического стекла – лантан, церий; керамики – иттрий; высокотехнологичных абразивных материалов – церий; рентгеновских пленок – гадолиний, лантан, диспрозий; пигментов на основе сульфида и оксида церия).

В табл. 7 в лаконичном виде представлены сведения о базовых областях использования конкретных РЗЭ и их стоимости на мировом рынке до «редкоземельного кризиса» 2010–2011 гг.

В 70-е гг. XX в. использовались в основном неразделенные РЗЭ. Спрос на разделенные РЗЭ начал расти в 1980-е гг. по мере появления таких новых областей потребления, как производство люминофоров (иттрий и европий), магнитов (самарий и позднее неодим и диспрозий). Рынок сбыта разделенных редких земель в конце 1990-х гг. расширился в среднем примерно на 8 % в год, однако спрос на редкоземельные металлы неоднороден. В настоящее время

**Основные области применения и стоимость РЗМ**

Название элемента	Символ элемента	Область применения	Цена, \$/кг
Лантан	La	Оптические стекла, аккумуляторы водорода	15–30
Церий	Ce	Легирование, катализ, полириты, фейерверки	40–125
Празеодим	Pr	Люминофоры, магнитные сплавы	18–22
Неодим	Nd	Оптические стекла, постоянные магниты	30–60
Прометий	Pm	Источники бета-лучей, атомные батареи	Очень дорогой
Самарий	Sm	Оптические фильтры, магнитные материалы	55–65
Европий	Eu	Люминофоры, поглотители нейтронов	1 300–1 900
Гадолиний	Gd	Поглотители нейтронов, магнитные материалы	190–450
Тербий	Tb	Магнитные материалы	335–690
Диспрозий	Dy	Легирование магнитных сплавов, терфенол	1 100
Гольмий	Ho	Легирование магнитных сплавов, высокая $M_s$	120–190
Эрбий	Er	Лазеры, полупроводники, спинтроника	Нет данных
Тулий	Tm	Полупроводники, гамма-лучи	2 200
Иттербий	Yb	Научные исследования	260–420
Лютеций	Lu	Научные исследования	3 500–5 500

наиболее востребованными являются неодим, самарий и ставший весьма дефицитным диспрозий благодаря их использованию при производстве постоянных магнитов.

**К а т а л и з а т о р ы.** На сегодня примерно треть всех потребляемых в мире РЗЭ используется в производстве катализаторов. Этот рынок подразделяется на два крупных сегмента: производство промышленных катализаторов и каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей. Первая группа товаров включает катализаторы, используемые в крекинге нефти и при синтезе каучука и полимеров. Для производства таких катализаторов применяются неразделенные элементы. Крупной составляющей мирового рынка каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей является производство катализаторов на основе церия (соединения этого металла способствуют удалению диоксида серы).

**П о с т о я н н ы е   м а г н и т ы.** Коммерческое производство редкоземельных магнитов началось в 1970 г. Появление самарий-кобальтовых сплавов для постоянных магнитов вызвало революционные преобразования во многих отраслях промышленности вследствие внедрения в технологические процессы мощных, обладающих высокой стабильностью малогабаритных магнитов с высокими характеристиками, что стимулировало расширение работ по разработке новых редкоземельных магнитных материалов. В результате был получен магнитный сплав неодим – железо – бор на основе фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , который в коммерческих масштабах начал производиться в середине 1980-х гг. Постоянные магниты на основе этого материала являются более энергоемкими, чем самарий-кобальтовые, и их производство требовало до последнего времени меньших затрат. В целом спрос на редкоземельные магниты в 1997–2010 гг. рос в среднем на 15–21 % в год даже в условиях финансового кризиса первой декады XXI в. В настоящее время на рынке редкоземельных магнитов доминирует Китай. На втором месте находится, хотя и не имеет собственного сырья, – Япония. Мировое производство редкоземельных магнитов на сегодня оценивается в 50–60 тыс. т в год. Россия вносит пока в этот объем весьма

скромный вклад (порядка 1 %). Большую часть потребностей в магнитах промышленность России удовлетворяет за счет импорта магнитов из Китая.

**Л ю м и н о ф о р ы и с т е к л о .** Производство люминофоров (включая пигменты) в стоимостном выражении является крупнейшей в мире сферой потребления РЗЭ. В 2000 г. продажи на этом рынке оценивались в \$300 млн. Указанная сфера остается крупнейшим рынком сбыта иттрия, европия и тербия. Добавки РЗЭ позволяют увеличить коэффициент преломления и уменьшить степень рассеивания высокочистого стекла. Лантансодержащее стекло имеет высокое преломление и низкое рассеивание, поэтому его используют для изготовления линз теле-, фото- и кинокамер. Эрбийсодержащее оптическое волокно применяется в ретрансляционных станциях телекоммуникационных линий. Церий входит в состав добавок к экранному стеклу электронно-лучевых трубок и обеспечивает поглощение ультрафиолетовых лучей. Стекло, содержащее неодим, является отличным материалом для изготовления лазеров. Крупнейшим мировым центром производства редкоземельных люминофоров стал опять же Китай, чему способствовала передача в эту страну соответствующих технологий японских производителей, которые для снижения затрат перебазировали свои предприятия за рубеж.

**К е р а м и к а .** Важным рынком сбыта редких земель в индустриально развитых странах является производство промышленной электротехнической и электронной керамики. Поскольку телекоммуникации являются одной из быстроразвивающихся отраслей, то такие компоненты, как диэлектрические резонаторы, керамические фильтры, многослойные конденсаторы, будут изготавливать все в более значительном количестве. РЗЭ являются ключевой составляющей многих разрабатываемых твердых оксидных топливных элементов.

**М е т а л л у р г и я .** Редкоземельные элементы применяют в металлургии для устранения включений азота, кислорода и серы в стали. Например, в качестве сильных диоксидантов широко используются такие сплавы редкоземельных металлов, как Sc – Al, Sc – Mg, Y – Al, Y – Mg и Nd – Mn.

А к к у м у л я т о р н ы е   б а т а р е и. Перезаряжаемые аккумуляторные батареи подразделяются на три вида: NiCd, NiMH и Li-ионные. Батареи, содержащие РЗЭ – NiMH (никель-мишметалл-гидридные), примерно 10 лет тому назад стали новыми важными продуктами. Мишметалл (М) представляет собой сплав церия (45–70 %), лантана (22–35 %), неодима (15–17 %) и других редкоземельных элементов (8–10 %) с железом (до 10 %) и кремнием (0,1–0,3 %). В последние пять лет, ввиду развития рынков компьютеров и сотовых телефонов, наблюдался бурный рост спроса на Li-ионные батареи, которые доминируют на рынке портативных персональных компьютеров и высококачественных сотовых телефонов.



## **2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ, КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА И ПРАВИЛА ХУНДА). МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ АТОМОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Для того, чтобы разобраться с магнетизмом редкоземельных металлов, их сплавов и соединений, необходимо для начала рассмотреть электронную структуру отдельных атомов РЗЭ. Для этого полезно обратиться к соответствующим разделам атомной физики и квантовой механики. Твердо установлено, что элементарная частица материи – электрон, являющийся составной частью атома (его оболочки), может быть двояким источником магнетизма – спинового и орбитального.

Как известно, когда мы имеем дело с одноэлектронным атомом, то в этом случае энергетические электронные состояния характеризуются четырьмя квантовыми числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ . Число  $n$  носит название главного квантового числа и может принимать целочисленные значения 1, 2, 3, 4... Число  $l$  (эль) носит название орбитального квантового числа и может принимать значения от 0 до  $n - 1$  (0, 1, 2, ...,  $n - 1$ ). Число  $m_l$  носит название магнитного орбитального квантового числа и может принимать значения от  $-l$  до  $+l$  через единицу ( $-l$ ,  $-l + 1$ ,  $-l + 2$ , ..., 0, 1, 2, ...,  $l$ ), т. е. всего  $2l + 1$  значение. Число  $m_s$  называется магнитным спиновым квантовым числом и может принимать только два значения:  $\pm 1/2$ . Связанные с орбитальным ( $\mu_z^l$ ) и спиновым ( $\mu_z^s$ ) движением электрона величины проекций магнитных моментов выражаются соответственно как  $\mu_z^l = m_l \mu_B$ ;  $\mu_z^s = \pm \mu_B$ . Символ  $\mu_B$  носит название м а г н е т о н Б о р а (своеобразный квант магнетизма)  $\mu_B = e\hbar/2mc$ , где  $e$  – заряд элект-

рона ( $e = -4,803 \cdot 10^{-20}$  СГСЭ);  $\hbar = h/2\pi$ , где  $h = 6,6256 \cdot 10^{-27}$  эрг  $\cdot$  с – постоянная Планка;  $m = 9,1091 \cdot 10^{-28}$  г – масса покоя электрона;  $c = 2,997925 \cdot 10^{10}$  см/с – скорость света в вакууме. Из-за отрицательного заряда электрона его магнитный момент антипараллелен спиновому моменту. Отношение магнитного момента электрона к механическому ( $g$ -фактор)  $g = \mu^s/s = |e|\hbar/mc$  равно 2 (в единицах  $|e|\hbar/mc$ ). В то же время для электрона, вращающегося на орбите, отношение орбитального магнитного момента к механическому в два раза меньше ( $g = 1$ ). Этот феномен носит название «гиромагнитная аномалия спина».

Теперь рассмотрим ситуацию с многоэлектронным атомом. В атоме водорода всего один электрон. У него значение  $n = 1$ ,  $l = 0$  (орбитальный момент – нуль). Отсюда  $m_l = 0$ , а  $m_s$  может быть  $+1/2$  или  $-1/2$ . Следующим идет атом гелия, который имеет 2 электрона, т. е. полностью заполненную электронную оболочку с квантовыми числами этих электронов  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m_s = +1/2$  у одного и  $m_s = -1/2$  у второго. Для уровня энергии с  $n = 2$  могут быть уже два состояния, одно из которых идентичное рассмотренному выше с  $l = 0$ ,  $m_s = +1/2$ ,  $m_s = -1/2$ , а второй уровень с  $l = 1$ . При  $l = 1$  могут быть значения  $m_l = 1$ ,  $m_l = 0$ ,  $m_l = -1$ . И каждый из них может расщепиться на  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$ . При  $n = 2$  могут быть значения  $l = 1$  и  $l = 0$ ,  $m_l$  от 1 до  $-1$ . В зависимости от того, какое  $l$  у электронов, они называются s-электроны ( $l = 0$ ), p-электроны ( $l = 1$ ), d-электроны ( $l = 2$ ), f-электроны ( $l = 3$ ). Для  $n = 1$  может быть всего 2 электрона. Когда  $n = 2$ , может быть 8 электронов, при  $n = 3$  – 18,  $n = 4$  – 32,  $n = 5$  – 50 электронов.

Все вышесказанное проиллюстрировано в табл. 8. В левой вертикальной колонке приводятся значения квантового числа  $n$ , а в верхней горизонтальной – значение  $l$ . Электроны называются исходя из того, какие у них квантовые числа. Когда  $n = 1$ , это могут быть  $1s^1$ ,  $1s^2$ , т. е. первая цифра указывает главное квантовое число, буквенный символ обозначает величину орбитального квантового числа, а индекс сверху обозначает возможное число таких электронов. В данном случае это максимально возможное число электронов с такими значениями квантовых чисел  $n$  и  $l$ . В предпоследней

колонке указано полное число электронов для того или иного значения главного квантового числа  $n$ . В последней колонке представлен символ электронного слоя.

Т а б л и ц а 8

**Количество электронных состояний при разных  $n$  и  $l$**

$n \backslash l$	0 s	1 p	2 d	3 f	4 g	5 h	Полное число	Символ слоя
1	$1s^2$						2	K
2	$2s^2$	$2p^6$					8	L
3	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$				18	M
4	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$			32	N
5	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$		50	O
6	$6s^2$	$6p^6$	$6d^{10}$	$6f^{14}$	$6g^{18}$	$6h^{22}$	72	P

В рамках данного курса наибольший интерес для нас представляют электроны 4f-оболочки. Это та самая электронная оболочка, которая в редкоземельных элементах «несет» магнетизм, поскольку у тринадцати элементов эта оболочка не является заполненной. У лантана – первого элемента редкоземельного ряда – 4f-электронов нет, а у лютеция – последнего – эта оболочка заполнена. У промежуточных элементов электронная оболочка не полностью заполнена, что приводит к возникновению специфических магнитных свойств у этих элементов. Электроны являются частицами, подчиняющимися статистике Ферми – Дирака. В их ансамбле, например, в атоме, не может быть двух электронов с одинаковыми квантовыми числами, т. е. хотя бы одно из упомянутых четырех квантовых чисел должно различаться.

Как известно из атомной физики, главное квантовое число  $n$  определяет потенциальную энергию связи электрона с ядром, орбитальное квантовое число  $l$  – кинетическую энергию орбитального движения. При заполнении электронных орбит в многоэлектронных

атомах до 19-го элемента – калия сохраняется «правильный» порядок заполнения электронных состояний: первоначально заполняются состояния с наименьшими  $n$  и наименьшими  $l$  при фиксированной величине  $n$ . Однако начиная с 19-го номера этот порядок в результате межэлектронного кулоновского взаимодействия нарушается: вследствие электрон-электронного взаимодействия иногда энергетически более выгодными оказываются состояния с большими  $n$ , но меньшими  $l$ , т. е. электрону выгодно находиться дальше от атома, но иметь при этом меньший момент количества движения.

**Векторная модель атома.** В случае многоэлектронного атома вся система электронов характеризуется общими квантовыми числами по аналогии с одноэлектронным. Они имеют символы больших букв, первые две  $N$  – главное квантовое число,  $L$  – орбитальное квантовое число. Спиновые моменты отдельных электронов складываются и образуют суммарный спин  $S$ , их орбитальные моменты тоже складываются и образуют суммарный орбитальный момент  $L$  с квантовым числом  $L$ . Модуль  $L$  определяется выражением  $|L| = \hbar\sqrt{L(L+1)}$ , и этому механическому движению соответствует магнитный момент  $|\mu_l| = \mu_B\sqrt{L(L+1)}$ .

Когда в атоме несколько электронов, то квантовое число  $L$  может принимать ряд значений, начиная от суммы магнитных квантовых чисел этих электронов и заканчивая их разностью. Спин оболочки также является суммой электронных спинов. Модуль его величины  $|S| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$ . Со спиновым моментом электронной оболочки связан магнитный момент  $|\mu_s| = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)}$ , в выражении для которого, в отличие от случая орбитального движения, присутствует перед  $\mu_B$  коэффициент 2. Спиновое движение электрона «мощнее» в магнитном плане орбитального в два раза. Это, как уже упоминалось выше, есть следствие гиромангнитной аномалии спина, природа которой релятивистская, и ее в рамках настоящего курса мы рассматривать не будем.  $S$  и  $L$ , складываясь, образуют суммарный механический момент  $J$ , который характеризуется

квантовым числом  $J$ ;  $|J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}$ . С этим механическим движением связан магнитный момент электронной системы  $|\mu_J| = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ , где  $g$ -фактор:  $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ .

Квантовое число  $J$  может принимать значения от  $L + S$  до  $|L - S|$  (если  $L > S$ ) или  $S - L$  (если  $S > L$ ). Набор состояний в электронной подсистеме атома может быть большой, особенно если в электронной оболочке не два электрона, а много.

Далее необходимо вспомнить о так называемых правилах Хунда, которые установлены были эмпирически и характеризуют процесс заполнения электронных оболочек при переходе от одного элемента к другому и выбора основного состояния электронной системы атома.

Первое правило Хунда гласит, что при заполнении электронных оболочек заполняются прежде всего состояния с максимально возможной в данной конфигурации величиной спина. При наибольшем  $S$  заполняются состояния с максимально возможной величиной орбитального момента электронной оболочки, поскольку такие состояния обладают меньшей энергией, чем другие. Другими словами, это основное состояние терма.

Второе правило Хунда гласит, что в случае, когда электронная оболочка заполнена меньше чем на половину от возможной величины, минимальной энергией обладает терм с величиной квантового числа  $J$ , равного разности между  $L$  и  $S$ . А когда электронная оболочка заполнена более чем наполовину, то тогда минимальной энергией обладает терм с  $J$ , равным сумме  $L + S$ .

Рассмотрим, что должно быть исходя из этих правил и векторной модели атома применительно к редкоземельным элементам (табл. 9).

Сначала надо написать конфигурацию, которой обладает система электронов у атомов редкоземельных элементов:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ . Общее число электронов составляет  $57 + n$ , где  $n$  – количество  $f$ -электронов. Если  $n = 0$ , то это

Т а б л и ц а 9

**Квантово-механические характеристики ионов РЗЭ  
в свободном состоянии (теоретические)  
и магнитные характеристики их металлов (экспериментальные)  
при 4,2 К**

Р-ион	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Число 4f-элек- тронов	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$S$	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
$L$	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0
$J$	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2	0
$g$	–	6/7	4/5	8/1	3/5	2/7	–	2	3/2	4/3	5/4	6/5	7/6	8/7	–
$gJ$		2,14	3,2	3,27	2,4	0,72	0	7	9	10	10	9	7	4	0

*Металл*

$T_N$ , К		12,5	20	20	–	14	90		229	178	132	85	58		
$T_C$ , К								293	221	85	19	19	38		
$M_R$ (магн. измер.), $\mu_B$								7,5	9,3	10,6	10,3	8,3	7		
$M_R$ (ней- трон.), $\mu_B$								7,0	9,0	9,5	9,9	9,0			

лантан. При последовательном рассмотрении РЗЭ от лантана к лютецию внешние электронные оболочки  $5d^1$  и  $6s^2$  остаются неизменными, а заполняются состояния внутри f-оболочки от  $4f^1$  до  $4f^{14}$ . Число 4f-электронов соответственно у La – 0, Ce – 1, Pr – 2, Nd – 3 и т. д. увеличивается вплоть до 14 у Lu. Что же должно быть с квантовыми числами  $S$ ,  $L$  и  $J$  исходя из правил Хунда?

У лантана отсутствуют 4f-электроны. Что касается Се, то у него один f-электрон со спином  $s = 1/2$  и магнитным орбитальным квантовым числом  $m_l = 3$ . Отсюда для 4f-оболочки церия имеем:  $S = 1/2$ ;  $L = 3$ ;  $J = L - S = 3 - 1/2 = 5/2$ . У Pr 2 электрона, значит,  $S$  увеличивается еще на  $1/2$  (реализуется состояние с максимально возможным  $S$ ),  $1/2 + 1/2 = 1$ , хотя теоретически могло быть по-другому: спины могли бы быть антипараллельны, и тогда  $S = 0$ , но исходя из правил Хунда  $S = 1$ . Для  $L = \sum m_l$  имеем  $L = 3 + 2 = 5$ ,  $J = L - S = 5 - 1 = 4$  и т. д.

Доходим до Gd (7f-электронов). У него спиновое квантовое число  $S = 7/2$ . Электронная оболочка наполовину заполнена. Орбитальное же квантовое число  $L = 0$ , поскольку «выбраны» все электроны с величинами  $m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$ . Это состояние интересно тем, что если пространственно представить себе электронную оболочку, то она выглядит как заряженная сфера, а не какая-то менее симметричная конфигурация. Это состояние заряженной сферы интересно в плане того, что такая конфигурация электронов слабо взаимодействует с электрическими полями, особенно градиентами этих полей в кристаллической решетке. Поэтому металлический Gd, его сплавы и соединения, как правило, имеют значительно меньшую по величине магнитокристаллическую анизотропию и анизотропную магнитострикцию, чем таковые других РЗЭ.

Дальнейшее «движение» к концу ряда РЗЭ сопровождается процессом убывания спинового квантового числа. У тербия «следующий» (восьмой) f-электрон ориентируется антипараллельно своим спином к семи предыдущим, и величина спина уменьшается. Что касается  $L$ , то повторяется картина, как она была в начале ряда. Добавляемый электрон вновь имеет максимально возможное число  $m_l = 3$ ; у диспрозия добавляется электрон с  $m_l = 2$  и т. д. вплоть до лютеция, где  $L = 0$ .

Теперь определим, чему равно квантовое число  $J$  полного механического момента. В соответствии с правилами Хунда оно должно быть равно сумме  $L$  и  $S$ . По приведенной выше формуле можно вычислить g-фактор, значения которого приведены в табл. 9. И, наконец, можно подсчитать величину проекции магнитного

момента на выделенное направление (ось квантования), которым обладает такая электронная оболочка:  $\mu_z^J = gJ\mu_B$ . У тяжелых РЗЭ она, вследствие того, что основное состояние характеризуется квантовым числом полного механического момента  $J = L + S$ , существенно выше, чем у легких РЗЭ.

Далее любопытно посмотреть, что дает нам эксперимент. Эксперимент – это проверка теории и проверка модели. В табл. 9 приведены некоторые магнитные характеристики для металлов РЗЭ – точка Нееля, точка Кюри, величины магнитных моментов. Видно, что эксперимент показывает в общем-то близкие величины к тем, что должны следовать согласно правилам Хунда (данные как магнитометрии, так и нейтронографии). То есть можно заключить, что векторная модель вполне адекватно описывает ситуацию с магнитным моментом редкоземельного свободного атома, а правила Хунда «работают» применительно к РЗЭ и их металлам.

Для сравнения посмотрим, что получается с 3d-металлами (железо, кобальт, никель). Для них тоже можно, используя эти представления, посчитать значения спинового, орбитального, полного магнитного момента свободного атома (табл. 10).

Видно, что величина атомного магнитного момента в конденсированном состоянии существенно меньше, чем должна быть согласно вышеописанной модели. То есть эта модель не адекватна для 3d-металлов, но вполне хорошо описывает ситуацию с магнитным моментом как свободных атомов РЗЭ, так и их конденсатов – металлов. Это связано с тем, что если в 3d-металлах 3d-электронная оболочка находится близко к периферии атома и на нее оказывают влияние все взаимодействия, которые происходят в коллективе этих атомов, то на 4f-электронную оболочку присутствие соседних атомов оказывает влияние значительно более слабое, потому что она находится в глубине электронного облака и экранирована  $5s^2$  и  $5p^6$  заполненными электронными оболочками. Внешние же 5d- и 6s-электроны участвуют в образовании химической связи, переносят электрические заряды и т. д. В 3d-металлах 3d-электронная оболочка находится близко к периферии атома и в конденсированной фазе ее орбитальный момент замораживается, т. е. практи-



**Некоторые квантово-механические параметры 3d-ионов  
в свободном состоянии (теоретические)  
и магнитные характеристики их металлов (экспериментальные)  
при 4,2 К**

3d-ион	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Число 3d-электронов	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$S$	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2
$L$	2	3	3	2	0	2	3	3	2
$J$	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	3/2
$g$	4/5	2/3	2/5	–	2	3/2	4/3	5/4	2
$gJ$	1,2	1,3	0,6	0	5	6	6	5	3
<i>Металл</i>									
$T_C$ , К						1 043	1 393	631	–
$M_d$ , $\mu_B$						2,2	1,7	0,6	–

чески не участвует в формировании магнитного момента атома. В редкоземельных металлах орбитальный момент вместе со спиновым складываются как в свободном атоме, так и в конденсированной фазе на основе РЗЭ или сплавах и соединениях, содержащих РЗЭ.

Графическая картина формирования квантовых чисел 4f-электронной оболочки согласно векторной модели и правилам Хунда представлена на рис. 3.

В качестве иллюстрации также можно привести картину распределения электронной плотности в атоме РЗЭ на примере Gd, полученную путем квантово-механических расчетов по методу Хартри – Фока (рис. 4). Из этой картинки видно, где находится 4f-электронная оболочка (та самая, которая обуславливает магнетизм редкоземельным элементам и их металлам). Она находится

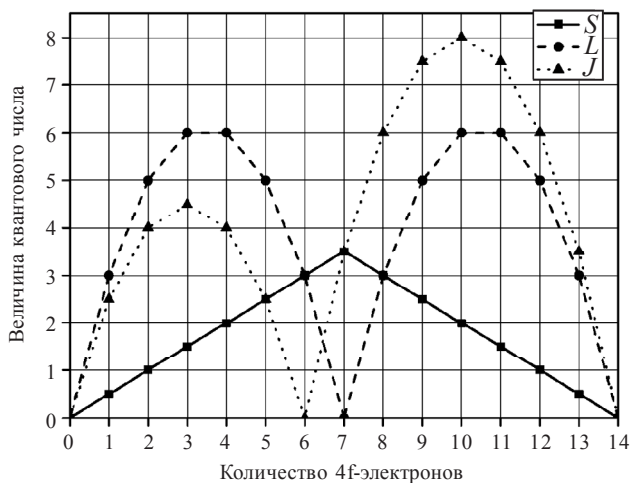


Рис. 3. Зависимости величин квантовых чисел  $S$ ,  $L$  и  $J$  4f-электронной оболочки атомов РЗЭ от количества находящихся в ней электронов

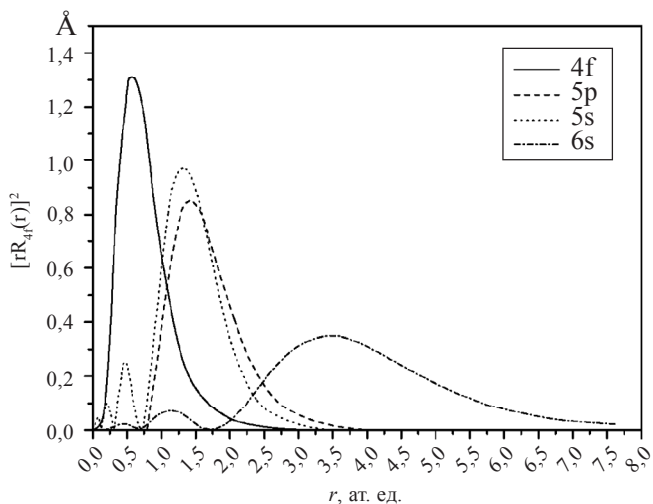


Рис. 4. Схема радиального распределения электронной плотности в атоме гадолиния начиная с внешних электронных слоев согласно квантово-механическим расчетам по методу Хартри – Фока [4]

действительно достаточно глубоко внутри всей электронной системы редкоземельного атома. Снаружи от нее расположены заполненные  $5s$ - и  $5p$ -оболочки. Существенно дальше находятся  $6s$ -электроны, которые в металле не локализованы, а образуют полосу проводимости и химическую связь.

В этом заключается основная особенность, основная черта редкоземельных атомов и их ионов. Их магнетизм проистекает от незаполненной  $4f$ -электронной оболочки, которая находится достаточно глубоко в электронной конфигурации всего атома. Когда атом помещается в узел кристаллической решетки, то какие-либо межатомные взаимодействия с соседними атомами происходят через внешние электронные оболочки, что мало сказывается на ее энергетическом состоянии.

### 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. ЛАНТАНОИДНОЕ СЖАТИЕ

Переходим к рассмотрению РЗЭ в конденсированной фазе – редкоземельным металлам. Что происходит в твердом состоянии? Для магнитологов, особенно для тех, кто занимается практическим применением магнитных материалов, твердое состояние, или конденсированная фаза, является наиболее интересным. Можно из такого материала делать тот или иной магнитный элемент – например, магнитопровод магнитного потока, сердечник индукционного преобразователя или постоянный магнит.

Итак, рассмотрим вопрос о типе кристаллических структур в чистых редкоземельных металлах. В большинстве случаев элементарная ячейка имеет ось симметрии шестого порядка (ось  $c$  или  $[001]$ ), в базисной плоскости расположен центральный атом, а вокруг него в ближайшем окружении еще 6 атомов. Соединив их между собой прямыми линиями, имеем шесть равносторонних треугольников с углом при вершине  $60^\circ$ . Это плоскость  $A$ , а дальше в перпендикулярном направлении вдоль оси  $c$  находится плоскость, отстоящая на полпериода решетки –  $c/2$ . Атомы находятся в ней в центрах проекций трех неприлегающих треугольников плоскости  $A$  вида  $\Delta$  (плоскость  $B$ ) или  $\nabla$  (плоскость  $C$ ).

В зависимости от того, как дальше при смещении на полпериода решетки вдоль оси  $c$  будет формироваться следующая атомная плоскость, будут получаться разные типы структур. Если так же, как и в плоскости  $A$ , то это будет гексагональная плотноупакованная – ГПУ (рис. 5). А если проекции атомов будут находиться в центрах трех других неприлегающих треугольников от первоначальной плоскости  $A$ , то получится плоскость  $C$ , и будем иметь гранцентрированную кубическую структуру – ГЦК в гексагональном

представлении. Другими словами, если атомные плоскости укладываются в параллельном  $c$ -оси направлении по типу АВАВАВ... – формируется ГПУ-структура. Если по типу АВСАВС... – формируется ГЦК-структура. Как выяснилось, порядок чередования атомных плоскостей может быть и таким – АВАСАВАС... В этом случае формируется двойная гексагональная плотноупакованная структура – ДвГПУ. Вот они и реализуются для большинства редкоземельных металлов.

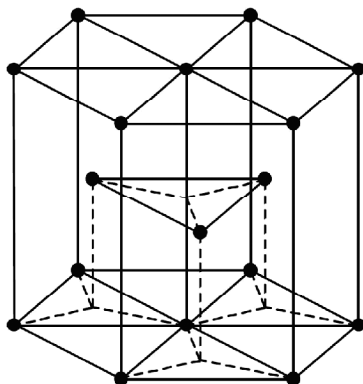


Рис. 5. Гексагональная плотноупакованная структура

Теперь посмотрим на то, как меняется величина параметра решетки  $a$  для редкоземельных металлов во всем редкоземельном ряду. Из рис. 6 видно, что имеется общая тенденция уменьшения – так называемое «лантаноидное сжатие».

Эта зависимость почти линейная. У лантана это расстояние наибольшее. На церии наблюдается некий «провальчик». Металлические Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu «ведут себя» в рамках общей тенденции линейного уменьшения параметров. Выпадает из нее поведение Eu и Yb. С чем связываются эти аномалии? Для Ce это связывается с тем, что у него всего один 4f-электрон и он, как правило, делокализуется, т. е. участвует в образовании химических связей и проводимости в металле, т. е. Ce во многих

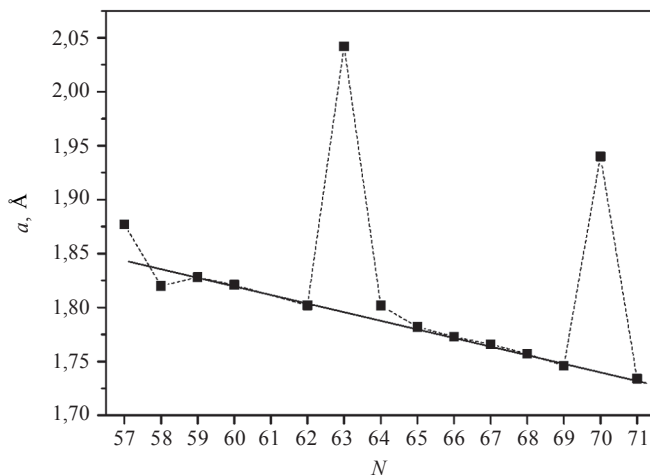


Рис. 6. Зависимость величины расстояния между ближайшими атомами в базисной плоскости кристаллической решетки от типа РЗМ

ситуациях выступает как нетрехвалентный ион, отдавая не только  $5d^1$ - и  $6s^2$ -электроны, а еще и единственный  $4f$ -электрон на образование межатомных связей. За счет этого среднее расстояние между атомами Се в базисной плоскости несколько меньше, чем ожидалось из глобальной тенденции. Что касается Еu, то этот металл кристаллизуется не в ГПУ- или ГЦК-структуру, а в ОЦК – объемно центрированную кубическую структуру, которая в сравнении с ГПУ более «рыхлая». Для Yb тоже наблюдается «всплеск» величины параметра  $a$ , но он выступает антиподом церию: у Yb недостает для заполнения  $4f$ -оболочки всего одного электрона, и в конденсированной фазе он может притянуть к себе делокализованный валентный электрон и заполнить  $4f$ -оболочку, в результате чего у него атомный радиус становится больше, чем это должно быть для трехвалентного иона.

Экспериментально установленный факт «лантаноидного сжатия» подтвержден квантово-механическими расчетами средней величины квадрата радиуса  $4f$ -оболочки РЗЭ –  $\langle r_0^2 \rangle_f$  и металлического радиуса (табл. 11). По мере продвижения от начала к концу редкоземельного ряда величина  $\langle r_0^2 \rangle_f$  убывает от 0,6 до 0,4 Å –

примерно на 30 %. По мере того, как увеличивается заряд ядра РЗЭ, электроны все ближе располагаются к ядру, и это приводит к тому, что уменьшается размер атома. Совершенно очевидно, что плотность РЗМ при этом будет сильно меняться в сторону увеличения. Порядковый номер у лантана в ряду РЗЭ наименьший, т. е. он самый легкий, а расстояние между атомами самое большое. В итоге у него плотность наименьшая – 6,16 г/см<sup>3</sup>. При движении к концу РЗЭ-ряда плотность нарастает и у Lu достигает 10 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления РЗМ характеризует устойчивость кристаллической решетки, т. е. силу связи между атомами.

Минимальные температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  наблюдаются у РЗМ, находящихся в начале редкоземельного ряда. Минимальная у Eu  $T_{\text{пл}} = 800$  °С в силу того, что у него решетка «рыхлая», с довольно большими межатомными расстояниями, и она разрушается при относительно слабом «натиске» температуры. Максимальная температура плавления у Lu. Это говорит о том, что в нем самая большая сила межатомной связи. Природу этого явления мы сейчас не рассматриваем, а продолжим разговор относительно устойчивости кристаллических структур.

В правой колонке табл. 11 показаны типы кристаллической структуры, которые реализуются в этих металлах в твердофазном состоянии. В большинстве случаев их охлаждение или нагрев в этом состоянии вызывает при некоторых температурах аллотропическое превращение – фазовый переход первого рода, при котором меняется тип структуры.

Больше всего подвержен структурным модификациям Се. Если производить нагрев из области низких температур, то исходная ГЦК-структура сначала трансформируется в двойную ГПУ, потом еще раз в ГЦК, потом – в ОЦК и дальше жидкое состояние при температуре  $T_{\text{пл}} = 800$  °С. У празеодима есть превращение из двойной ГПУ в ОЦК. В неодиме тоже есть такое превращение в районе 725 °С. Для прометия некоторое время не было данных по его решетке, однако позже было установлено, что он обладает двойной ГПУ. Прометий – нестабильный элемент, у него нет стабильного изотопа, однако найдено 10 изотопов с разным периодом полураспада.

## Некоторые структурные и магнитные характеристики РЗМ

РЗМ	$gJ, \mu_B$	$g\sqrt{J(J+1)}$	Атомный магнитный момент		Средний радиус 4f-оболочки, Å	Метал. радиус, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Тип кристаллической решетки
			из $M_2$	из $\chi(T)$					
La	0	0			0,610	1,885	6,16	920	$D_2\text{ГПУ} \rightarrow \text{ГЦК} \xrightarrow{583 \text{ К}} \text{ОЦК} \xrightarrow{1051 \text{ К}}$
Ce	2,14	2,54		2,51	0,578	1,836	6,77	804	$\text{ГЦК} \rightarrow D_2\text{ГПУ} \rightarrow \text{ГЦК} \rightarrow \text{ОЦК} \xrightarrow{1003 \text{ К}}$
Pr	3,20	3,58		3,6	0,550	1,836	6,77	935	$D_2\text{ГПУ} \rightarrow \text{ОЦК} \xrightarrow{1071 \text{ К}}$
Nd	3,28	3,62		3,61	0,528	1,829	7,01	1 024	$D_2\text{ГПУ} \rightarrow \text{ОЦК}$
Pm	2,4	2,68			0,511	1,825	7,26	1 035	$D_2\text{ГПУ}$
Sm	0,72	0,85/1,55		1,54	0,496	1,831	7,54	1,060	Ромбоэдр $\xrightarrow{a-S_m} \text{ОЦК} \xrightarrow{708 \text{ К}}$
Eu	0	0/3,4	3,0	3,62	0,480	2,291	5,17	826	ОЦК
Gd	7	7,94	7,55	7,8	0,468	1,818	7,87	1 312	$\text{ГПУ} \rightarrow \text{ОЦК} \xrightarrow{1535 \text{ К}}$
Tb	9	9,72	9,25	9,76	0,458	1,800	8,25	1 364	$\text{ГПУ} \rightarrow \text{ОЦК}$
Dy	10	10,64	10,2	10,59	0,450	1,795	8,57	1 407	$\text{ГПУ} \rightarrow \text{ОЦК}$
Ho	10	10,61	10,3	10,5	0,440	1,788	8,80	1 497	$\text{ГПУ} \rightarrow \text{ОЦК}$
Er	9	9,6	8,3	9,53	0,431	1,799	9,06	1 500	ГПУ
Tm	7	7,56	6,8	7,2	0,421	1,768	9,32	1 550	ГПУ
Yb	4	4,53		4,6	0,413	1,942	6,96	824	$\text{ГПУ} \rightarrow \text{ОЦК} \xrightarrow{1071 \text{ К}}$
Lu	0	0			0,405	1,751	9,85	1 650	ГПУ



У Sm решетка не гексагональная, а ромбоэдрическая и переходит в ОЦК. Для Eu – только ОЦК. Для Gd есть структурные превращения: из ГПУ в ОЦК. У тербия и диспрозия тоже. Er достаточно стабильный: ГПУ во всей области температур твердой фазы. Для Yb есть некоторый переход. Самая стабильная структура у лютеция. Это совершенно стабильный металл в структурном отношении.

## 4. МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Обратимся теперь к рассмотрению реализующихся в магнитоупорядоченном состоянии магнитных структур у редкоземельных металлов. Схематически эти структуры приведены на рис. 7. Лантан исключен, поскольку у него нет 4f-электронов и никаких магнитных структур быть не может.

Рассмотрение начнем с церия (Ce). Магнитный порядок в нем возникает при  $T = 12,5$  К. Методами магнитной нейтронографии было установлено, что в нем формируется антиферромагнитная структура с ориентацией магнитного момента вдоль  $c$ -оси.

В металлическом празеодиме (Pr) не наблюдается магнитный порядок без внешнего магнитного поля, поэтому магнитная структура здесь не приводится.

В неодиме (Nd) возникает магнитный порядок при еще более низкой температуре, чем в Ce – ниже  $7,5$  К. В нем наблюдается довольно сложная магнитная структура: в основном магнитные моменты ориентированы в базисной плоскости (БП). В некоторых из плоскостей магнитный момент отклонен от БП на небольшой угол в сторону  $c$ -оси, причем этот угол может меняться с температурой. В следующей по порядку БП магнитные моменты антипараллельны предыдущей, и этот характер упорядочения транслируется во всем объеме кристалла. Таким образом, можно констатировать, что в металлическом неодиме реализуется сложная антиферромагнитная структура с вектором антиферромагнетизма, ориентированным параллельно БП или лежащим близко к этому.

У самария (Sm) тоже очень низкая температура возникновения магнитного порядка, но точных данных по его структуре нет, поскольку у него магнитный момент невелик и исследовать магнитными методами непросто, а нейтронографически вообще невоз-

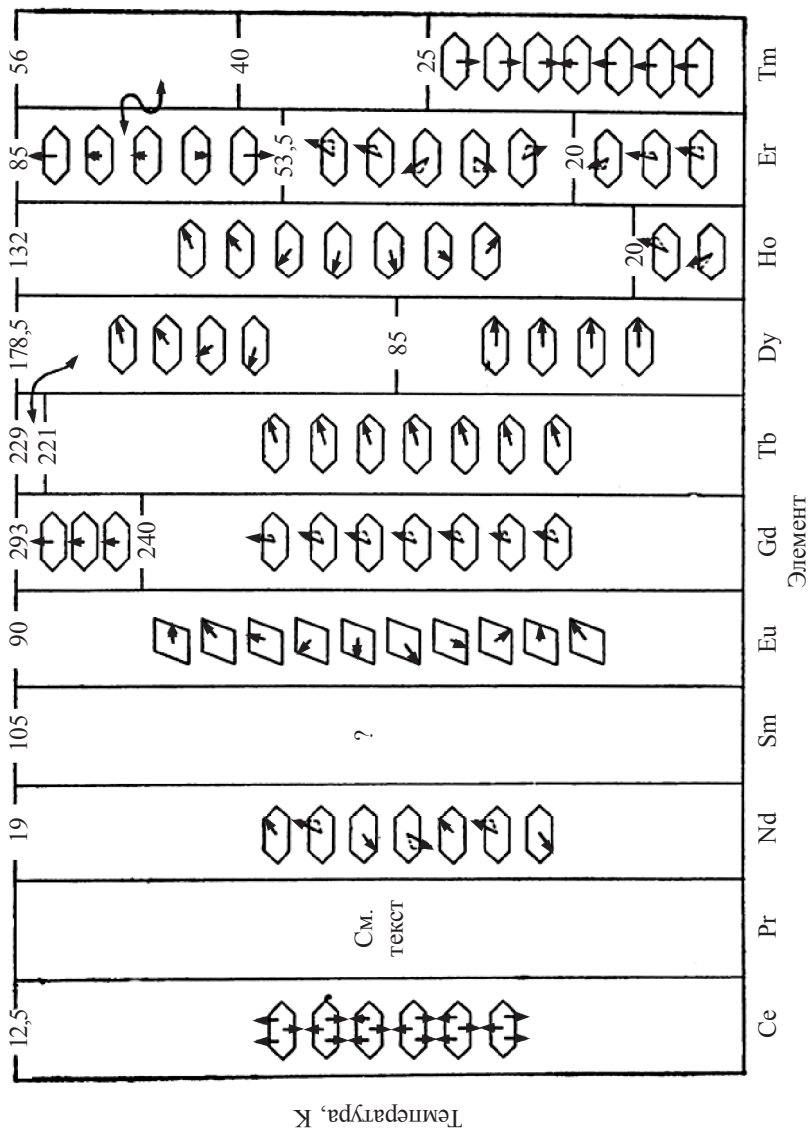


Рис. 7. Типы и температурные интервалы существования магнитных структур в РЗМ [5]

можно ввиду того, что самарий очень активно поглощает нейтроны. Предположительно у него магнитный момент ориентирован вдоль  $c$ -оси кристаллической решетки.

Температура магнитного упорядочения европия (Eu) составляет  $T_c = 94$  К. Он тоже обладает антиферромагнитной структурой типа геликоида: магнитный момент ориентирован в базисной плоскости, которая является неким квадратом, потому что Eu имеет ГЦК-структуру и магнитный момент поворачивается при движении от одной плоскости к другой, образуя антиферромагнитный геликоид.

Из всех чистых РЗМ самая высокая температура магнитного упорядочения у гадолиния (Gd) – 293 К. При понижении температуры ниже точки Кюри возникает ферромагнитная структура с ориентацией магнитного момента вдоль  $c$ -оси. Такая ориентация наличествует до 240 К. После этого происходит отклонение ориентации магнитного момента от  $c$ -оси на некоторый угол, величина которого увеличивается при дальнейшем понижении температуры. В целом для Gd характерна ферромагнитная структура.

Магнитный момент в тербии (Tb) при переходе из парамагнитного состояния в упорядоченное ориентируется антиферромагнитно, причем лежит в базисной плоскости и образует некую спираль с поворотом магнитного момента вокруг  $c$ -оси на одинаковый угол при «движении» вдоль нее. Величина этого угла меняется при изменении температуры. Эта структура существует лишь в узком интервале температур от 229 до 221 К. Ниже 221 К все магнитные моменты атомов Tb упорядочиваются ферромагнитно и ориентируются параллельно кристаллографической оси  $b$ . Следовательно, при  $T = 221$  К реализуется магнитный фазовый переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние.

В диспрозии (Dy) картина аналогична таковой для Tb, только температуры переходов другие. Здесь возникает антиферромагнитный геликоид при 178 К и существует до 85 К, а ниже 85 К возникает ферромагнитная структура типа той, что в Tb, только магнитный момент ориентирован вдоль оси  $a$  [100], а не  $b$  кристаллической решетки.

В гольмии (Ho) ниже 132 К возникает антиферромагнитный геликоид типа таковых для Tb и Dy, который существует до 20 К, а ниже 20 К магнитный момент «выпрыгивает» из базисной плоскости и ориентируется под некоторым углом к ней, при этом поворачивается вокруг  $c$ -оси при движении от одной атомной плоскости к другой. Это так называемый ферромагнитный геликоид, т. е. магнитные моменты тотально непараллельны, но есть компонента магнитного момента на  $c$ -ось, и она постоянна для всех атомных плоскостей.

Еще сложнее ситуация в эрбии (Er): ниже 85 К возникает магнитный порядок антиферромагнитного типа. Магнитный момент ориентирован вдоль  $c$ -оси, но он модулирован по синусоиде, т. е. величина проекции магнитного момента на  $c$ -ось меняется как по модулю, так и по направлению. И эта ситуация существует до 53 К, а дальше антиферромагнетизм пропадает и возникает ферромагнитный геликоид, подобный таковому в Ho.

Температура упорядочения атомных магнитных моментов тулия (Tm) еще меньше – 56 К. Ниже нее формируется магнитная структура, подобная таковой для Er, а ниже 25 К возникает так называемая антифазная магнитная структура. Ее можно обозначить как нескомпенсированную антиферромагнитную. Все атомные магнитные моменты Tm ориентированы вдоль  $c$ -оси, но число магнитных моментов, ориентированных, условно говоря, «вверх» и «вниз», неодинаковое, поэтому возникает результирующий магнитный момент со средней величиной порядка  $1 \mu_B$  на атом (у свободного атома Tm –  $7 \mu_B$ !).

## 5. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ВОЗНИКНОВЕНИЯ НЕКОЛЛИНЕАРНЫХ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

Исторически первые экспериментальные исследования магнитных состояний в РЗМ начались в конце 1950-х гг., когда удалось получить эти металлы в достаточно чистом состоянии (без примесей других РЗЭ), и особенно вырастить их монокристаллы. Исследования коснулись прежде всего тех из них, которые представляли практический интерес вследствие возникновения в них магнитного порядка при достаточно высоких температурах и которые при некоторых температурах становятся ферромагнетиками (Gd, Tb, Dy, Ho).

Вместе с тем вопрос о природе возникновения первоначально антиферромагнитных структур при переходе из парамагнитной области в область возникновения магнитного порядка в точке Нееля требовал физического осмысления. Первым, кто дал этому явлению объяснение, был Ю. Энц (1960). Он предположил, что обменное взаимодействие между 4f-электронными оболочками соседних атомов реализуется таким образом, что в БП оно всегда положительно, а в направлении *c*-оси ближайших к друг другу кристаллографических плоскостях – положительное, а через одну – отрицательное. Таким образом, в известном математическом выражении, описывающем в рамках модели Гейзенберга обменное взаимодействие между двумя спинами  $S_1$  и  $S_2$ :

$$E_{\text{обм}} = -I \vec{S}_1 \vec{S}_2, \quad (1)$$

где  $I$  – обменный интеграл.

Ю. Энц использовал два таких интеграла  $-I_1$  и  $I_2$  с соответствующими знаками «+» и «-». В итоге выражение для обменной энергии приняло вид:

$$E_{\text{обм}} = -\mu_s^2 (I_1 \cos \alpha + I_2 \cos 2\alpha), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – угол разворота магнитного момента в геликоиде при переходе от одной БП к соседней.

Для равновесного угла  $\alpha_0$  получено:

$$\cos \alpha_0 = \frac{-I_1}{4I_2}. \quad (3)$$

Были получены выражения для кривой намагничивания такого объекта при приложении внешнего магнитного поля параллельно БП в нескольких диапазонах полей:

а)  $H \leq H_{\text{кр}}$ , где  $H$  – внешнее поле;  $H_{\text{кр}}$  – некое критическое поле; случай слабого магнитного поля. Зависимость намагниченности от поля в этой области линейная:

$$M = \chi H, \quad (4)$$

где

$$\chi = \frac{-1}{32I_1 \sin^4 \frac{\alpha_0}{2} [1 + 2 \cos \alpha_0 (1 + \cos \alpha_0)]} H_{\text{кр}} = -1,76\mu_s I_2 \sin^4 \frac{\alpha_0}{2}; \quad (5)$$

б)  $H_{\text{кр}} \leq H < H_s$ . При величине поля выше некоторой критической  $H > H_{\text{кр}}$  геликоидальная структура становится энергетически невыгодной и разрушается. В поле  $H = H_{\text{кр}}$  наблюдается скачок намагниченности. Критическое поле  $H_{\text{кр}}$  определяется выражением:

$$H_{\text{кр}} = -7,76\mu_s I_2 \sin^4 \frac{\alpha_0}{2}; \quad (6)$$

$$H_s = -1,6\mu_s I_2 \sin^4 \frac{\alpha}{2} \approx \frac{H_{\text{кр}}}{0,485}. \quad (7)$$

Смысл этих обозначений следует из рис. 8–9, иллюстрирующих намагничивание монокристалла Dy.

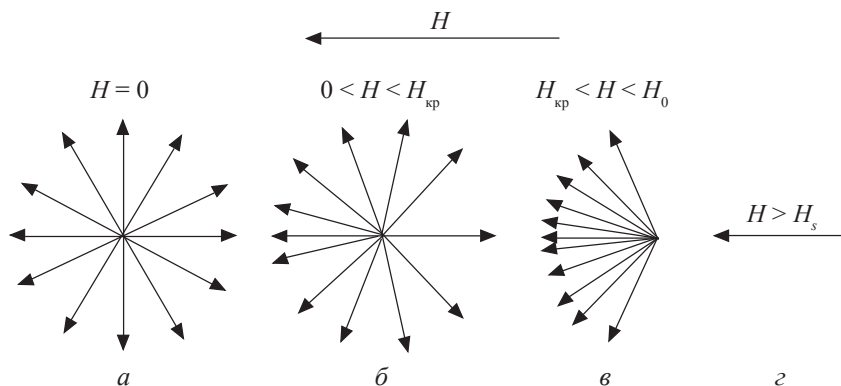


Рис. 8. Распределения магнитных моментов ( $a - d$ ) атомов Dy в БП при разных величинах внешнего магнитного поля

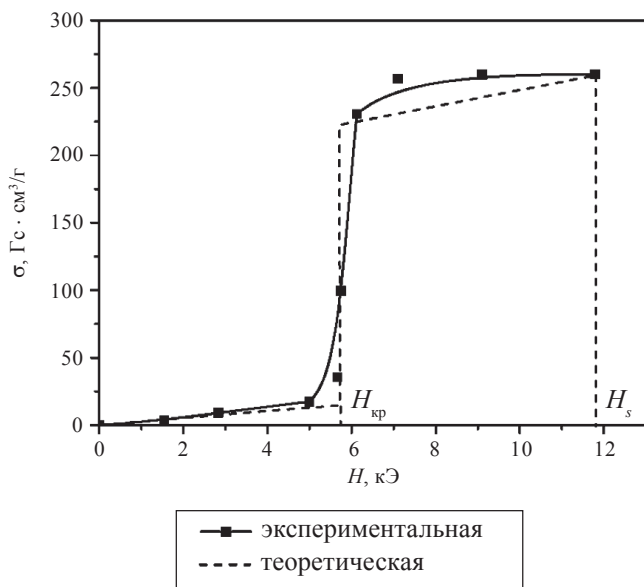


Рис. 9. Экспериментальная и теоретическая зависимости намагниченности монокристалла Dy в БП при температуре 130 К



Используя экспериментальные данные и вышеприведенные формулы, можно было определить величины обменных интегралов при разных температурах в области существования антиферромагнитного геликоида (АФГ) (рис. 10).

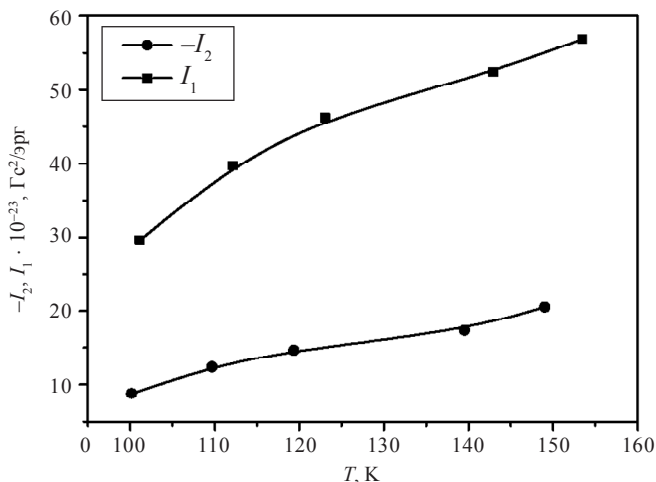


Рис. 10. Температурные зависимости величин обменных интегралов  $I_1$  и  $I_2$  для диспрозия

Непонятными оставались вопросы: а) почему обменные интегралы зависят от температуры; б) почему вообще АФГ исчезает при охлаждении ниже 85 К. Впоследствии ответами на них стали: неучет теплового изменения параметров решетки (т. е. межатомных расстояний) с температурой; б) неучет энергии магнитокристаллической анизотропии в БП; в) неучет магнитоупругой энергии (магнитострикции). Эти факторы безусловно следовало учитывать при рассмотрении свойств РЗМ, поскольку выяснилось, что магнитокристаллическая анизотропия и магнитострикция в этих материалах при низких температурах достигают беспрецедентно высоких величин. С их учетом величина критического поля  $H_{\text{кр}}$ , при котором происходит «переброс» магнитных моментов с направлений, противоположных приложенному полю, в направления с положитель-

ными по знаку величинами проекций на направление приложенного внешнего магнитного поля, была записана следующим образом:

$$H_{\text{кр}} = H_{\text{кр}}^0 - \left( \frac{K_6}{M_s} + \frac{\lambda_s^2 E}{M_s} \right), \quad (8)$$

где  $H_{\text{кр}}^0$  – критическое поле, ранее рассчитанное только с привлечением  $I_1$  и  $I_2$ ;  $K_6$  – константа магнитокристаллической анизотропии (МКА), характеризующая анизотропию намагничивания в базисной плоскости;  $M_s$  – намагниченность насыщения;  $\lambda_s$  – константа магнитострикции  $\lambda^{1,2}$ ;  $E$  – модуль Юнга.

Эта формула позволила объяснить факт изменения величины критического поля при изменении температуры металла и его исчезновения вообще, когда энергия МКА и величина анизотропной магнитострикции достигают некоторых предельных значений.

Вышеприведенное рассмотрение (теория Энца) не вскрывает физического механизма, ответственного за формирование сложных магнитных структур в ряде РЗМ (в частности, дальнедействующее обменное взаимодействие с использованием двух обменных интегралов  $I_1$  и  $I_2$ ), и поэтому является феноменологическим.

В первой половине 1960-х гг. усилиями таких магнитологов, как М. Рудерман, Ч. Киттель, П. Кассуя, К. Иосида, была создана более адекватная теория – теория РККИ, или теория косвенного обменного взаимодействия между локализованными 4f-электронами редкоземельных атомов в металле, позволившая дать достаточно приемлемое квантово-механическое объяснение магнитным явлениям в РЗМ. Ее изложение «на пальцах» можно произвести на базе следующей картины: локализованный магнитный момент РЗМ погружен в «море» электронов проводимости в некоторой точке пространства. Если бы не было в ней магнитного момента со спином  $S$ , то концентрация электронов проводимости со спинами «вверх» и «вниз»  $n^+$  и  $n^-$  соответственно была бы одинакова как в этой точке, так и во всех других в каком-то направлении  $r$ . Между локализованными электронами и электронами проводимости, которые обладают спином, возникает обменное взаимодействие, которое характеризуется обменным интегралом  $I_0$  (или

его еще иногда называют  $I_{sf}$ , где  $s$  – электрон проводимости, а  $f$  – локализованный электрон 4f-оболочки). В зависимости от того, какой у  $I_{sf}$  знак, в этом месте будет возникать либо максимум  $n^+$ , либо  $n^-$  – все зависит от знака  $I_{sf}$ . То есть вокруг локализованного спина  $S$  образуется область делокализованных  $s$ -электронов с энергетически выгодной проекцией спина.

Поскольку электроны проявляют как корпускулярные, так и волновые свойства, то в среде делокализованных электронов возникнут осцилляции плотностей  $n^+$  и  $n^-$  с некоторым периодом  $T = \pi/2k_0$ , где  $k_0$  – импульс Ферми, распространяющиеся на значительные расстояния от места нахождения локализованного спина  $S$ . Далее становится понятно, что если хотя бы один локализованный момент в среде делокализованных электронов может создать определенную картину ряби, то следующий локализованный магнитный момент будет реагировать на созданную первым моментом осцилляцию преимущественной ориентации спинов делокализованных электронов и ориентировать свой магнитный момент так же, как и большинство делокализованных электронов вокруг. Это качественное представление, которое позволяет объяснить, почему обменное взаимодействие дальнедействующее и осциллирующее по знаку между локализованными магнитными моментами 4f-атомов, которые находятся на относительно большом расстоянии и у них оболочки 4f не перекрываются, как, например, у 3d-атомов.

Через электроны проводимости информация об ориентации их магнитных моментов передается друг другу, и между ними возникает упорядочение ориентаций магнитных моментов, соответствующее минимуму обменной энергии. Вид этого упорядочения определяется как величинами межатомных расстояний, так и параметрами системы делокализованных электронов. Согласно теории РККИ, величина обменного интеграла  $I(R_{nm})$  между двумя локализованными моментами, находящимися в точках пространства  $n$  и  $m$  на расстоянии  $R_{nm}$ , рассчитывается по следующим формулам:

$$I(R_{nm}) = -\frac{9}{2}\pi \frac{I_{sf}}{\xi} \left( \frac{N_s}{N} \right)^2 F(2k_0 R_{nm}); \quad (9)$$

$$F(2k_0R_{nm}) = \frac{-2k_0R_{nm} \cos 2k_0R_{nm} - \sin 2k_0R_{nm}}{(2k_0R_{nm})^4}, \quad (10)$$

где  $\xi$  – энергия Ферми, т. е. та энергия, которой обладают электроны на уровне Ферми;  $N$  – число Авогадро;  $N_s$  – количество электронов проводимости в единице объема;  $k_0$  – импульс Ферми;  $I_{sf}$  – интеграл обменного взаимодействия между электронами 4f-оболочки и электроном проводимости  $s$ , у которого есть тоже спин со спиновым квантовым числом  $\pm 1/2$ . Из экспериментов величина  $I_{sf}$  находится в интервале  $10^{-14}$ – $10^{-13}$  эрг.

Эта теория позволяет качественно объяснить существование магнитного порядка в системе атомов с локализованными магнитными моментами. Вследствие того, что это взаимодействие дальнodelствующее, она позволяет даже объяснить такие факты, как, например, существование магнитного порядка в системах типа R–Y. Если вы начинаете «разбавлять» магнитоактивный редкоземельный металл, т. е. сплавлять с немагнитным, таким как иттрий или лютеций, то магнитное упорядочение в таких сплавах сохраняется до высоких концентраций иттрия.

Физический смысл вышеприводимых формул достаточно прозрачен: взаимодействие между локализованными моментами тем больше, чем больше обменный интеграл  $I_{sf}$ , т. е. чем интенсивнее взаимодействие электронов проводимости с локализованным моментом. Чем больше обменный интеграл  $I_{sf}$ , тем больше интеграл  $I(R_{nm})$ , характеризующий обменное взаимодействие между локализованными магнитными моментами в точках решеточного пространства  $n$  и  $m$ . Энергия Ферми характеризует динамику движения  $s$ -электронов; чем она выше, тем меньше электроны реагируют на наличие некоторого препятствия, преграды, которую для них составляет локализованный магнитный момент, – пролетают и почти не реагируют, т. е. чем больше эта величина, тем меньше обменный интеграл  $I(R_{nm})$ . Чем больше электронов проводимости, тем лучше будет передаваться взаимодействие между локализованными магнитными моментами. Функция  $F(k_0R_{nm})$  характеризует фактор зависимости от расстояния. На одном расстоянии взаимодействие будет одного знака, на другом – другого.

Теория РККИ позволяет дать качественное объяснение величины парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_p$  в ряду РЗМ, которая близка по величине к энергии обменного взаимодействия в металле, приводящего к возникновению магнитного порядка в системе атомов с локализованными магнитными моментами:

$$k_B \Theta_p = \frac{3\pi z^2 I_{sf}^2 (g_j - 1) J(J+1)}{\xi \Omega^2} F(x), \quad (11)$$

где  $\xi$  – энергия Ферми;  $I_{sf}$  – интеграл обменного взаимодействия между электронами 4f-оболочки и электроном проводимости;  $g_j$  – g-фактор электронной оболочки;  $J$  – квантовое число полного механического момента электронной оболочки. Поскольку большинство РЗМ имеют одинаковую кристаллическую структуру и межатомные расстояния почти одинаковы, а число электронов проводимости тоже одинаково, то величина  $\Theta_p$  будет зависеть главным образом от выражения  $G = (g_j - 1)J(J+1)$ , получившего название фактора де Женна (один из теоретиков, который ввел в рассмотрение это соотношение). Сравнение величин парамагнитной температуры Кюри, определенной экспериментально в ряду тяжелых РЗМ, с величиной  $G$  дает прекрасную корреляцию (табл. 12).

Т а б л и ц а 12

**Значения фактора Дежена и парамагнитной температуры Кюри некоторых РЗЭ**

$R$	$G$ (фактор Дежена)	$\Theta_p$ , К
Gd	15,75	310
Tb	10,50	232
Dy	7,08	151
Ho	4,50	85
Er	2,85	40

Этот факт безусловно подтверждает правомерность применения данной физической модели для объяснения природы сложного антиферромагнетизма в РЗМ, кривых намагничивания РЗМ и зависимости температур упорядочения –  $T_C$ ,  $T_N$ ,  $\Theta_p$  от сорта R-иона.

## 6. МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

### 6.1. Математическое описание явления магнитокристаллической анизотропии

Как известно, явление магнитокристаллической анизотропии (МКА) заключается в неодинаковости процесса намагничивания кристалла вещества, т. е. неодинакового хода его кривых намагничивания  $M=f(H)$  в направлении разных кристаллографических осей. Чтобы физически интерпретировать и математически описать явление МКА, было введено понятие энергии МКА. В литературе можно найти и другие термины, используемые для характеристики этого явления, – магнитная анизотропия кристалла, кристаллическая магнитная анизотропия. Все это синонимы термину МКА. Для гексагонального кристалла еще в 1930-е гг. Н. С. Акуловым было предложено использовать разложение энергии МКА по направляющим синусам и косинусам:

$$E_a = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos 6\varphi, \quad (12)$$

где  $\theta$  – угол между осью  $c$  гексагонального кристалла и вектором  $M_s$ , а  $\varphi$  – между проекцией  $M_s$  на базисную плоскость и осью  $a$ .

Три первых слагаемых в (12) характеризуют энергию, или работу, которую необходимо совершить, чтобы отклонить вектор спонтанной намагниченности от  $c$ -оси в базисную плоскость, а четвертое слагаемое описывает неодинаковость процесса намагничивания в самой базовой плоскости.  $K_4$  здесь и есть та константа, которая характеризует анизотропию в базисной плоскости (иногда ее называют  $K_6$ , где 6 – порядок симметрии, а в выражении (12) 4 – порядковый номер константы). Это выражение в силу своей внешней

простоты давно утвердилось и используется большинством экспериментаторов для характеристики энергии МКА в кристаллах с осью симметрии шестого порядка. Оно наглядное, понятное, достаточно простое. А теоретики, особенно те, которые занимались построением теории магнитной анизотропии редкоземельных металлов, используют вариант разложения энергии МКА по сферическим гармоникам. В этом варианте в качестве коэффициентов разложения (коэффициентов МКА) используется символ  $k_i$ , а угловая зависимость сосредотачивается в полиномах Лежандра –  $P_i(x)$ , являющихся полиномами соответственно 2, 4 и 6-й степени:

$$E_a = k_0 + k_2 P_2(x) + k_4 P_4(x) + k_6 P_6(x) + k_6 \sin^6 \theta \cos 6\varphi. \quad (13)$$

Последнее слагаемое фактически такое же, как и в (12), т. е.  $K_4$  и  $k_6^6$  – тождественны.

Общая формула для записи  $P_i(x)$  имеет вид [6]:

$$P_n(\cos \theta) = 2 \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^n!} \times \left[ \cos n\theta + \frac{n}{2n-1} \cos(n-2)\theta + \frac{3}{2} \frac{n(n-1)}{(2n-1)(2n-3)} \cos(n-4)\theta \dots \right]. \quad (14)$$

Сложное в общем выражение, но если мы будем использовать только полиномы невысоких степеней, то оно станет более лаконичным:

$$P_0(x) \equiv 1; \quad (15)$$

$$P_1(x) = x = \cos \theta; \quad (16)$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{4}(3 \cos 2\theta + 1); \quad (17)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{64}(35 \cos 4\theta + 20 \cos 2\theta + 9); \quad (18)$$

$$P_6(x) = \frac{1}{500}(231 \cos 6\theta + 126 \cos 4\theta + 105 \cos 2\theta + 50). \quad (19)$$

Применение (13) для описания МКА, так же как и (12), адекватно экспериментально наблюдаемым явлениям МКА в РЗМ и, что весьма существенно, используется в теоретических расчетах коэффициентов (а стало быть, и констант) МКА. Естественно, что поскольку оба разложения описывают одно и то же явление МКА, между коэффициентами МКА и константами МКА существует линейная связь:

$$K_1 = -\left(\frac{3}{2}k_2^0 + 5k_4^0 + \frac{21}{6}k_6^0\right); \quad (20)$$

$$K_2 = \frac{35}{8}k_4^0 + \frac{189}{8}k_6^0; \quad (21)$$

$$K_3 = -\frac{236}{8}k_6^0; \quad (22)$$

$$K_4 = k_6^0 \quad (23)$$

## **6.2. Методы определения констант магнитокристаллической анизотропии сильно анизотропных магнетиков**

В данном параграфе рассмотрим экспериментальные методики определения величин констант МКА применительно к магнетикам, обладающим необычайно высокой энергией МКА, к каким, как мы это увидим ниже, относятся некоторые РЗМ и их соединения с 3d-металлами при низких температурах. В частности, на рис. 11 показаны экспериментально измеренные кривые намагничивания монокристалла тербия при  $T = 4,2$  К. Как видно, анизотропия намагничивания в БП этого кристалла достаточно высокая, что и приводит (наряду с «работой» магнитоупругой энергии) к подавлению антиферромагнетизма при низких температурах, диктуемого обменными взаимодействиями по модели РККИ. Но совершенно неожиданным для магнитологов 1960-х гг. явилось наличие гигантского энергетического барьера для его намагничивания в направлении  $c$ -оси.



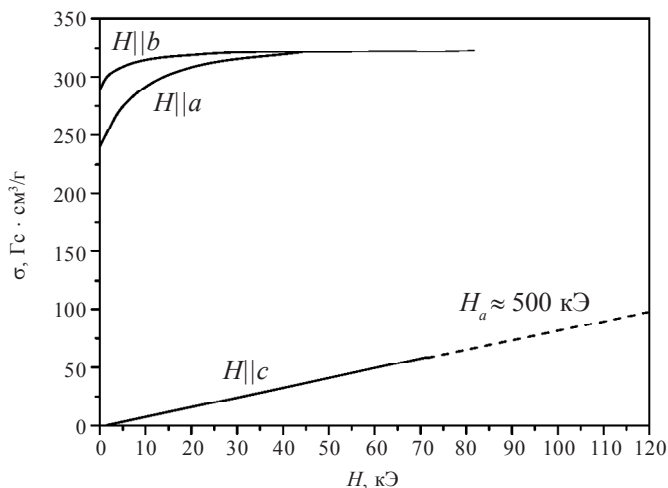


Рис. 11. Экспериментально измеренные кривые намагничивания монокристалла тербия в направлении кристаллографических осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  при температуре 4,2 К

В диапазоне полей 0–80 кЭ процесс намагничивания в направлении  $c$ -оси описывается прямой линией, а значение намагниченности кристалла в максимальном поле порядка 80 кЭ составляет только 20 % от величины его спонтанной намагниченности. Как пойдет его намагничивание в более сильных магнитных полях, никто не знал. Чтобы узнать, надо приложить поле  $H_c$  порядка 500 кЭ. Только в этом случае можно рассчитывать на определение величин констант МКА более высоких порядков.

Заметим, что широко применяемый метод анизометра вращающих моментов оказался практически бессильным для измерения констант МКА более высокого, чем  $K_1$ , порядка вследствие малости величины максимального магнитного поля в используемых для его реализации электромагнитах (не более 25–30 кЭ).

Итак, рассмотрим формулы, описывающие процесс намагничивания гексагональных кристаллов, к которым в первом приближении относится по типу кристаллической структуры большинство РЗМ. Аппроксимация последними экспериментально измеренных

кривых намагничивания позволяет определить значения всех констант (или коэффициентов) МКА, если конечно удастся достигать магнитного насыщения в направлении всех главных кристаллографических осей. Достаточно просто показать, что для случая, когда осью легкого намагничивания является  $c$ -ось, намагничивание гексагонального кристалла вдоль  $a$ - или  $b$ -осей будет описываться в неявном виде формулой

$$\frac{H_e}{m} = \frac{2K_1}{M_s} + \frac{4K_2}{M_s} m^2 + 6 \frac{(K_3 + K_4)}{M_s} m^4 + NM_s, \quad (24)$$

где  $H_e$  – напряженность внешнего магнитного поля;  $m$  – отнесенная к  $M_s$  проекция вектора спонтанной намагниченности  $M_H$  на направление поля;  $N$  – размагничивающий фактор (для сферы  $N = 4\pi/3$  в системе СГСМ). В том случае, когда ось легкого намагничивания (ОЛН) в кристалле ориентирована в базовой плоскости, намагничивание с целью последующего определения величин констант МКА необходимо производить в направлении  $c$ -оси. Результирующая в направлении приложенного внешнего магнитного поля намагниченность будет связана с его величиной и константами МКА следующим соотношением:

$$-\frac{H_e}{m} = \frac{2K_1}{M_s} + 4K_2 \frac{(1-m^2)}{M_s} + 6(K_3 + K_4) \frac{(1-m^2)^2}{M_s} - NM_s. \quad (25)$$

Для расчета величины константы МКА  $K_4$ , характеризующей МКА в базисной плоскости, когда  $a$ -ось является ОЛН, а ось  $b$  – трудная ось в базовой плоскости, намагничивание в направлении  $b$ -оси описывается в неявном виде формулой

$$m(4m^2 - 3)(4m^2 - 1) = \frac{-M_s}{12K_4} (H_e - mNM_s). \quad (26)$$

Таким образом, когда у исследователя есть монокристаллический образец и достаточно для его доведения до магнитного насыщения в направлении главных кристаллографических осей маг-

нитное поле в лабораторном источнике (будь то электромагнит или сверхпроводящий соленоид), задача определения констант МКА с использованием соотношений (24)–(26) может быть успешно решена (естественно, при наличии должной магнитоизмерительной аппаратуры: вибромагнитометр, СКВИД-магнитометр и т. д.). В большинстве научных лабораторий мира источниками магнитных полей являются электромагниты и сверхпроводящие соленоиды, генерирующие стационарные магнитные поля с максимальной напряженностью  $H_{\max}$  до 30 кЭ в электромагните и 90–190 кЭ в сверхпроводящем соленоиде.

Поэтому для исследований МКА магнитных кристаллов с большей  $H_{\max}$  величиной поля анизотропии приходится использовать более высокие по максимальной напряженности импульсные магнитные поля, генерируемые разрядом предварительно заряженной батареи конденсаторов на малоиндуктивный соленоид. В них величина  $H_{\max}$  может в несколько раз превышать таковую в источниках стационарного поля. Однако длительность импульсов поля, как правило, находится в диапазоне  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  с, поэтому и они не всегда эффективны при исследовании металлических материалов из-за ограниченной глубины проникновения поля в образец (скин-эффект).

В отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики в 1971 г. была создана установка для получения импульсного магнитного поля длительностью  $\tau = 0,5$ –20 мс, позволяющая генерировать максимальное поле до  $H_{\max} = 440$  кЭ при  $\tau = 0,5$  мс. Однако соленоиды, генерирующие такие поля, оказались короткоживущими, поэтому пришлось ограничиться максимально достигаемой величиной магнитного поля  $H_{\max}$  в 200–250 кЭ. Установка была оснащена криостатом, измерительной ячейкой – системой скомпенсированных измерительных катушек и регистрирующей однократные динамические процессы аппаратурой, что позволило измерять и записывать кривые намагничивания небольших образцов при разных температурах и, пользуясь формулами (24)–(26), определять константы МКА исследуемых объектов.

В тех случаях, когда монокристаллов у исследователя нет, а имеется только поликристалл однофазного материала с большой МКА,

дать оценку его энергии МКА можно по величине поля анизотропии –  $H_A$ , величина которого связана с величинами констант МКА одноосных кристаллов (ОЛН параллельна  $c$ -оси) простым соотношением:

$$H_A = \frac{2K_1 + 4K_2 + 6K_3}{M_s}. \quad (27)$$

Эту задачу, при наличии установки для генерации импульсного магнитного поля и соответствующей магнитоизмерительной ячейки, позволяет решить так называемый SPD-метод (от английских слов Singular Point Detection), в переводе на русский язык – метод отыскания сингулярной точки на кривой намагничивания  $M = f(H_e)$ . Эта точка реализуется при достижении  $H_e = H_A$ , и только в том случае, когда вектор внешнего магнитного поля  $H_e$  строго перпендикулярен ОЛН. В поликристаллическом или порошкообразном образце всегда находятся микрзерна или микропорошинки, ориентация которых удовлетворяет этому условию. Остается только быть уверенным в том, что величина  $H_{\max}$  при разряде батареи превышает  $H_A$ , а регистрирующая  $M = f(H_e)$  аппаратура позволяет «разглядеть» эту точку на данной зависимости. Облегчить ее отыскание позволяет дифференцирование первичного сигнала  $dM/dt$  и его запись в координатах  $d^2M/dt^2 = f(H_e)$ . Легко убедиться, что в точке  $H_e = H_A$  функция  $d^2M/dt^2$  имеет экстремум – локальный всплеск или провал, связанные как раз с «прохождением» во время роста или падения величины внешнего импульсного магнитного поля вышеописанного состояния у некоторых зерен (частиц порошка) образца. Именно такие зерна и «просигналят» об этом. Таким методом сейчас достаточно широко пользуются магнитологи, когда нет монокристаллов исследуемого вещества, но требуется достаточно адекватно оценить его МКА.

### 6.3. Константы магнитокристаллической анизотропии редкоземельных металлов и эксперименты по выяснению природы анизотропии в них

Успехи магнитологов и материаловедов в части получения достаточно чистых РЗМ и выращиванию их монокристаллов позволили уже к середине 1960-х гг. получить достаточно надежные экспериментальные данные о типе МКА у большинства тяжелых редкоземельных металлов (ТРЗМ) и величинах их констант МКА (по крайней мере для  $K_1$  и  $K_2$ ). Сведения о величине константы  $K_1$  некоторых РЗМ при  $T = 4,2\text{ K}$  представлены в табл. 13. Здесь же приведено значение  $K_1$  кобальта. Как видно, порядок величины  $K_1$  у четверки – Tb, Dy, Ho, Er – составляет  $10^8$  эрг/см<sup>3</sup>, что на два порядка выше, чем у 3d-металлов (в частности Co). Знак «минус» говорит о том, что легкая ось находится перпендикулярно  $c$ -оси, а «плюс» – ориентирована вдоль  $c$ -оси.

Т а б л и ц а 13

**Значения констант МКА  $K_1$  некоторых РЗМ при  $T = 4,2\text{ K}$**

РЗМ	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>	РЗМ	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>
Tb	$-5,6 \cdot 10^8$	Er	$+1,8 \cdot 10^8$
Dy	$-5,5 \cdot 10^8$	Gd	$+6 \cdot 10^5$
Ho	$-1,45 \cdot 10^8$	Co	$+4,12 \cdot 10^6$

Константа анизотропии Gd по величине примерно на три порядка меньше, чем у правее стоящих от Gd соседей в ряду РЗЭ. Отсюда сразу возникает мысль, что все это связано с ничем иным, как отсутствием у 4f-оболочки Gd орбитального момента и наличием такового у соседних с ним РЗЭ. Последнее приводит к тому, что плотность пространственного распределения 4f-электронов в зависимости от величины магнитного квантового числа  $m_l$  существенно отличается от сферичной, а в целом их 4f-электронная оболочка является неким менее симметричным, чем сфера, образо-

ванием. Это обстоятельство и может приводить к возникновению магнитокристаллической анизотропии и, как мы увидим ниже, анизотропной магнитострикции.

Существует два варианта механизма МКА. Первый – механизм кристаллического поля. Суть этого механизма состоит в том, что анизотропная по форме отрицательно заряженная 4f-оболочка своими орбиталями располагается по направлениям к положительно заряженным соседним ионам, минимизируя тем самым энергию электростатического взаимодействия. Поскольку орбитальный и спиновый моменты связаны в полный механический момент, а с ним связан и магнитный момент, то последний будет ориентироваться определенным и одинаковым образом на всех узлах кристаллической решетки и таким образом создавать ось легкого намагничивания в кристалле.

Электроны проводимости, находящиеся вокруг закрепленных в узлах кристаллической решетки положительно заряженных ионов РЗЭ, могут экранировать влияние на 4f-оболочку положительно заряженных соседних ионов, что, если их рассматривать как точечные, обусловит эффективное снижение их электрического заряда от значения  $+3e$  до какой-то меньшей величины. Дополнительное экранирование 4f-оболочки создают и собственные заполненные 5s- и 5d-электронные оболочки, но в целом электрическое поле соседних ионов – лигандов – не полностью экранируется и ориентирует регулярным образом 4f-электронные оболочки всего коллектива РЗЭ-ионов в кристалле. Отсюда возникает магнитокристаллическая анизотропия по механизму кристаллического поля.

Другой вариант физического механизма, обуславливающий гигантскую МКА у некоторых РЗМ, который тут же пришел на ум магнитологам в 1960-е гг., – механизм анизотропного обменного взаимодействия. Если рассмотреть просто пару ионов с несферичными по форме 4f-электронными оболочками, то энергия обменного взаимодействия между ними по модели РККИ в принципе может быть разной при различных взаимных ориентациях. То есть анизотропия обменного воздействия, энергия которого зависит от взаимной ориентации электронного облака 4f-ионов, тоже может

приводить к возникновению магнитокристаллической анизотропии. Возник вопрос: какой механизм работает? Эта задача решалась как теоретически, так и экспериментально. Например, если расплавить тербий или диспрозий и ввести в расплав немагнитный аналог (La, Lu, Y) или не имеющий орбитального момента гадолиний, закристаллизовать такой расплав и получить ряд монокристаллических образцов системы  $R_xGd_{1-x}$ , с величиной  $x$  в интервале 0–1, то, изучая концентрационную зависимость констант МКА в таких системах, можно установить, какой из вышеуказанных механизмов действительно формирует МКА в РЗМ.

МКА по механизму кристаллического поля по своей природе одноионная, т. е. каждый ион РЗЭ с ненулевым орбитальным моментом приносит в эту систему свой одинаковый по величине вклад в МКА. Если мы увеличиваем их число в единице объема сплава, то и каждый новый R-ион, вводимый в этот сплав и замещающий Gd, будет давать одинаковый дополнительный вклад в общую величину константы МКА либо константы магнитострикции. Ионы же гадолиния обладают сферической по форме 4f-оболочкой и поэтому такого вклада в МКА не дают, но при этом обладают таким же электрическим зарядом, что и магнитоактивные (с точки зрения МКА) R-ионы, и создают одинаковое по напряженности электрическое кристаллическое поле. Таким образом, в случае «работы» этого механизма зависимость константы анизотропии от концентрации  $x$  должна быть линейная:

$$K_1(x) = K_1(1)x, \quad (28)$$

где  $K_1(1)$  – константа МКА чистого высокоанизотропного R-металла;  $x$  – его концентрация в сплаве  $R_xGd_{1-x}$ .

Когда R-элемент отсутствует, т. е.  $x = 0$ , то и константа анизотропии  $K_1 = 0$  (хотя на самом деле она не 0, а на 3 порядка меньше). В случае МКА в РЗМ по механизму анизотропного обмена полная обменная энергия системы складывается из парных взаимодействий. Следовательно, МКА будет пропорциональна общему количеству пар ионов с несферической 4f-электронной оболочкой. Число пар такого R-элемента пропорционально квадрату его концентрации

в единице объема материала, т. е. в этом случае концентрационная зависимость констант МКА примет такой вид:

$$K_1(x) = K_1(1)x^2. \quad (29)$$

В таком случае природу МКА в РЗМ принято называть *двойной*. Она может быть не только за счет анизотропного обменного взаимодействия, которое в данном случае «работает» по модели РККИ, но и, например, диполь-дипольного магнитостатического взаимодействия. Графически зависимости (28) и (29) показаны на рис. 12. Таким образом, можно экспериментально установить, какая природа МКА имеет место в РЗМ. Такие эксперименты были проведены в 1960-е гг. как в США, так и СССР в Московском госуниверситете группой сотрудников под руководством профессора К. П. Белова на системе сплавов  $Dy_xGd_{1-x}$ . Было установлено, что в основном эти зависимости и для констант МКА, и для констант магнитострикции – линейные, хотя имелись некоторые отклонения от линейности, которые были поначалу интерпретированы так, что есть и двухионный вклад в МКА, но он меньше одноионного. Позднее теоретики, в частности профессор УрГУ им. А. М. Горького А. А. Казаков, объяснил это тем, что в системе  $Dy_xGd_{1-x}$  с изменением концентрации в силу лантаноидного сжатия несколько меняются параметры кристаллической решетки, а также имеет место неодинаковость эффективных электрических зарядов диспрозия и гадолиния, что и приводит к тому, что зависимость получается несколько нелинейная. Если сделать на это поправку, то она обретает полностью линейный характер, и можно считать, что природа МКА в РЗМ с ненулевым орбитальным моментом у R-ионов – *одноионная* и формируется по механизму кристаллического поля.

На систему электронов, имеющих магнитный момент (3d или 4f), в атомах металла действует некоторое электрическое поле  $E_k$ , создаваемое окружающими ионами. Это кристаллическое поле влияет на их орбитальный момент таким образом, что в случае 3d-металла оно полностью замораживает, а в случае 4f – лишь незначительно воздействует. Получается так, что на полный механический



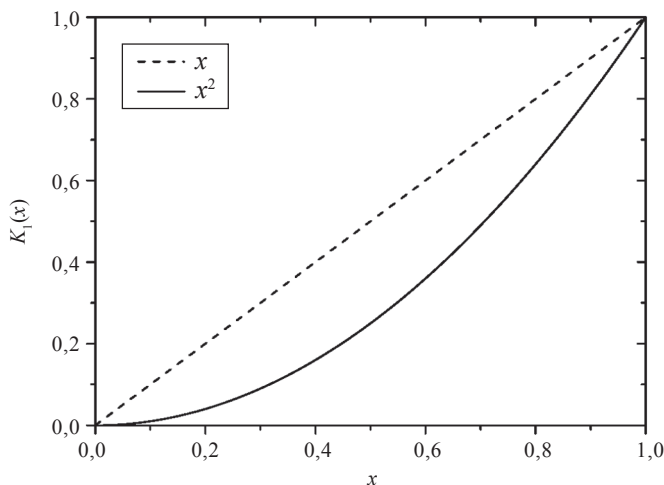


Рис. 12. Ожидаемый характер концентрационных зависимостей константы  $K_1$  в системе  $R_xGd_{1-x}$  при одноионной (пунктир) и двухионной (сплошная линия) природе МКА в R-металле с ненулевым орбитальным моментом у R-иона

момент (а вместе с ним – магнитный) 4f-электронной оболочки оказывает влияние наличие соседних атомов, создающих  $E_k$ . Поэтому в случае приложения внешнего магнитного поля  $H$ , воздействующего на эту систему векторов  $M_L$  и  $M_S$ , энергия взаимодействия электронной оболочки с кристаллическим полем увеличивается, препятствуя такому повороту, т. е. обуславливает МКА. Эта ситуация отличается от той, которая имеет место в 3d-металлах.

В 3d-металлах  $E_k$  совершенно жестким образом связывает  $M_l$ , и при формировании МКА срабатывает только спин-орбитальное взаимодействие с энергией  $E_{so}$ . То есть при наложении  $H$  поворачивается только магнитный момент, связанный со спином, а орбитальный момент при этом не реагирует на приложенное магнитное поле, поскольку он заморожен кристаллическим полем решетки. Говоря на языке энергий, можно записать, что в РЗМ  $E_{so} \gg E_k$ , тогда как в 3d-металле  $E_{so} \ll E_k$ .

## 6.4. Элементы теории магнитокристаллической анизотропии по механизму кристаллического поля и анизотропного обмена

Теория МКА по механизму КП разрабатывалась четырьмя магнитологами: Р. Эллиоттом (1961), Р. Мивой (1961), К. Иосидой (1961) и Т. Кассуей (1966). Теория базируется на расчете состояний ионов в электрическом кристаллическом поле решетки. Больше всего она подходит для диэлектрических материалов, но для металлов ничего лучшего до сих пор не удалось придумать, и поэтому ее представлениями и выводами пользуются вплоть до настоящего времени.

Потенциал электрического поля, действующего на 4f-электрон R-иона, записывается в виде суммы:

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{Z_i e_{эл}^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} e^{-\kappa|\vec{r} - \vec{R}_i|}, \quad (30)$$

где  $Z_i$  – в точечном приближении заряды редкоземельных ионов;  $r$  – радиус-вектор рассматриваемого 4f-электрона в системе координат с центром на ядре атома, которому принадлежит этот электрон;  $R_i$  – радиус-вектор соседних атомов, обладающих положительным зарядом  $Z_i$ ;  $e_{эл}$  – заряд электрона;  $\kappa$  – постоянная экранирования – параметр, учитывающий экранирование зарядов  $Z_i$  электронами проводимости 6s и электронами заполненных оболочек 5s и 5d собственного атома.

Чему равна величина  $\kappa$ , априори непонятно, и ее приходится подбирать.  $Z_i$  можно считать  $3+$ , но не всегда это так в силу того, что существуют электроны проводимости, которые могут даже заряд собственного иона несколько ослаблять.

Далее создатели теории, используя математический формализм, соотношение (30) разлагают в ряд по сферическим гармоникам. В результате получается:

$$V_r = \sum_{l,m} \xi_{l,m} Y_l^m(\vec{r}) = \sum_{l, |m| \leq l} V_l^m, \quad (31)$$

где

$$\xi_{lm} = -4\pi e^2 \sum_i z_i (rR_i)^{-0.5} I_{l+1/2}(\kappa r) K_{l+1/2}(\kappa R) Y_l^*(R_i), \quad (32)$$

где  $I_p(x)$  – функция Бесселя;  $K_p(x)$  – функция Бассета.

Дальше вступает в игру рассмотрение симметрии кристалла, в результате чего количество членов в разложении (31) с индексами  $l$  и  $m$  резко уменьшается и для случая гексагонального кристалла остаются только слагаемые  $\xi_{2,0}$ ,  $\xi_{4,0}$ ,  $\xi_{6,0}$  и  $\xi_{6,6}$ . Для всей 4f-электронной оболочки этот потенциал уже будет суммой от 1 до 14 в зависимости от количества электронов. Далее проводится учет возмущения, вызванного электрическим полем окружающих ионов, на состояние 4f-электронной оболочки – вычисляется матричный элемент, т. е. вычисляются собственные значения гамильтониана 4f-электронной оболочки и т. д. В итоге все это сводится к записи спин-гамильтониана  $V$ , который действует на функцию углового момента (угловой момент – это полный механический момент системы  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ) в виде

$$V = \alpha B_2^0 O_2^0 + \beta B_4^0 O_4^0 + \gamma B_6^0 O_6^0 + \gamma B_6^6 O_6^6, \quad (33)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – параметры Эллиотта – Стивенса;  $B_l^m$  – параметры кристаллического поля;  $O_l^m$  – оператор Стивенса.

В частности, параметр кристаллического поля (КП)  $B_2^0$  через введенную ранее функцию  $\xi$  вычисляется так:

$$B_2^0 \approx \frac{1}{4} \langle \xi_{20} \rangle. \quad (34)$$

Можно выписать и соотношения для остальных  $B_l^m$ , но делать этого здесь мы не будем. Удобство записи (33) выражается в том, что разделяются полностью все вклады, характеризующие оператор кристаллического поля  $V$ . Радиальная зависимость этого оператора сосредоточена в параметрах кристаллического поля  $B_l^m$ . Если говорить на физическом языке, то влияние окружения, которое создает электрическое поле, действующее на 4f-оболочку, «загоняется» в  $B_l^m$ . Его величина зависит как от количества окружающих

ионов, так и от расстояний, на которых они находятся, а также их зарядов. Специфика уже самой 4f-электронной оболочки рассматриваемого иона и ее квантовых чисел задается оператором Стивенса  $O_l^m$ , тогда как ее геометрия отражается в параметрах Эллиотта – Стивенса  $\alpha, \beta, \gamma$ . Такая интерпретация дается коэффициентам, которые фигурируют в выражении (33). Далее осуществляется переход ко всей системе R-атомов. В итоге, в результате весьма непростых и понятных в основном узкому кругу физиков-теоретиков расчетов выводятся очень краткие и изящные формулы для расчета коэффициентов МКА в гексагональном кристалле (к которым относятся РЗМ) при произвольной температуре  $T$ :

$$k_2^0(T) = \alpha B_4^0 \langle O_2^0 \rangle; \quad (35)$$

$$k_4^0(T) = \beta B_4^0 \langle O_4^0 \rangle; \quad (36)$$

$$k_6^0(T) = \gamma B_6^0 \langle O_6^0 \rangle; \quad (37)$$

$$k_6^6(T) = \frac{1}{16} \gamma B_6^0 \langle O_6^0 \rangle. \quad (38)$$

При нулевой температуре:

$$k_2^0(0) = \alpha B_2^0 2J \left( J - \frac{1}{2} \right) = B_2^0 \alpha \frac{2J!}{2(2J-2)!}; \quad (39)$$

$$k_4^0(0) = \beta B_4^0 \frac{2J!}{2(2J-4)!}; \quad (40)$$

$$k_6^0(0) = \gamma B_6^0 \frac{2J!}{4(2J-6)!}. \quad (41)$$

Пока за этой математикой физики не просматривается, но тем не менее мы видим довольно простые и лаконичные выражения для коэффициентов МКА. Вот здесь-то и сказалось преимущество разложения энергии МКА по сферическим гармоникам (13). Формулы для их расчета весьма изящны и внутренне логичны. Кон-

станты же МКА, как это было отмечено выше, можно рассчитать, пользуясь соотношениями (20)–(23). Наш уже упоминавшийся соотечественник А. А. Казаков несколько позднее ввел в рассмотрение такие величины, как

$$k_2(J) = \alpha O_2^0(J); \quad (42)$$

$$k_4(J) = \beta O_4^0(J); \quad (43)$$

$$k_6(J) = \gamma O_6^0(J). \quad (44)$$

Поэтому у него формулы для расчета величин коэффициентов МКА стали еще короче. Теперь обратимся к вопросу о расчетах параметров кристаллического поля по этой теории:

$$B_l^m = z_0 \Lambda_l^m, \quad (45)$$

где  $\Lambda_l^m$  – радиальная зависимость КП.

$$\Lambda_l^m = \frac{E^2}{a} \frac{\langle r_f^l \rangle}{a^2} v_l^m, \quad (46)$$

где  $\langle r_f^l \rangle$  – средняя величина радиуса 4f-электронной оболочки в степени  $l$ .

Постепенно мы вытаскиваем величины, характеризующие конкретно рассматриваемый редкоземельный ион, в частности, средний радиус его 4f-оболочки. Рассмотрим конкретно, что такое  $v_l^m - v_2^0$ ,  $v_4^0$ ,  $v_6^0$  (так называемые решеточные суммы). Для  $v_2^0$  получена следующая формула:

$$v_2^0 = -\frac{1}{2} \sum_v \left( \frac{a}{R_v} \right) P_2(\theta_v) \rightarrow -\frac{\sqrt{1,5}}{2} (x_0 - x), \quad (47)$$

где  $x = c/a$  – отношение величин параметров  $c$  и  $a$  гексагональной решетки;  $x_0 = 1,633$  – характеризует идеальную ГПУ-решетку, т. е. когда атомы-сферы идеальным образом упакованы в гексагональную решетку.

В реальных кристаллах, к которым относятся РЗМ, отношение  $c/a$  не равно этой величине, поэтому и возникает МКА с коэффициентом второго порядка. Если же будет идеальная ГПУ-решетка, то  $v_2^0$  станет равна нулю, в свою очередь, станет равной нулю и  $B_2^0$ , и вообще анизотропия второго порядка исчезнет. Но поскольку в реальных кристаллах  $c/a$  не соответствует этой величине, то возникает анизотропия второго порядка, которая тем больше, чем сильнее это отклонение от такового для ГПУ.

В рамках рассматриваемой теории были проведены оценки  $B_l^m$  практически из первых принципов. В частности, для системы ионов  $Tb^{3+}$  были получены следующие их значения:  $B_2^0 = -51 \text{ см}^{-1}$  (обратный см – это единица энергии:  $1 \text{ см}^{-1} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \approx 1,44 \text{ К}$ );  $B_4^0 = -7 \text{ см}^{-1}$ ;  $B_6^0 = 1,6 \text{ см}^{-1}$ ;  $B_6^6 = 12,5 \text{ см}^{-1}$ . Получается, что в энергию МКА тербия, в частности, в энергетический барьер между  $c$ -осью и базовой плоскостью, наибольшие вклады дают термы второго и четвертого порядков. Разработанная теория объясняет и наличие МКА в базисной плоскости – величина  $B_6^6$  лишь в четыре раза меньше  $B_2^0$ , т. е. это соотношение близко к тому, что дает эксперимент:  $B_{2\text{эксп}}^0 = -132 \text{ см}^{-1}$ ;  $B_{6\text{эксп}}^6 = -33 \text{ см}^{-1}$ . Отсюда следует, что по знаку и порядку величины данные теории и эксперимента совпадают, что считается хорошим доказательством адекватности развитой теории реальной действительности.

Результаты расчетов величин коэффициентов МКА ТРЗМ  $k_2^0$  и  $k_6^6$  при нулевой температуре по механизму кристаллического поля представлены в табл. 14. В качестве реперных значений взяты экспериментально определенные значения этих констант для тербия (цифры в скобках). Можно видеть, что эта теория вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Блестящее совпадение наблюдается для знака и величины  $k_2^0$  эрбия. Это лишний раз доказывает справедливость модели кристаллического поля при интерпретации МКА РЗМ.

Несмотря на успехи одноионной теории МКА РЗМ по механизму КП, в литературе рассматривалась и другая модель МКА, о которой говорилось выше, – это модель анизотропного обмена. Разра-

**Параметры одноионной МКА по механизму кристаллического поля в РЗМ  
и их сравнение с экспериментом**

R	$k_2(f)$	$k_4(f)$	$k_6(f)$	$-V_2^0 \cdot 10$	$-V_4^0$	$V_6^0$	$-V_6^6$	$k_2 \cdot 10^{-8}$ эпр/см <sup>3</sup>	$k_6 \cdot 10^{-7}$ эпр/см <sup>3</sup>
Ce	-0,57	0,38	0	—	—	—	—	—	—
Pr	-0,59	-0,62	0,31	—	—	—	—	—	—
Nd	-0,23	-0,44	-0,57	—	—	—	—	—	—
Pm	0,22	0,34	0,34	—	—	—	—	—	—
Sm	0,41	0,15	0	—	—	—	—	—	—
Tb	-0,67	0,73	-0,19	0,322	0,109	0,291	2,322	5,5/(5,5)	0,24/(0,24)
Dy	-0,67	-1,16	0,93	0,363	0,104	0,294	2,312	5,5/(5,5)	-1,24/(-0,75)
Ho	-0,27	-0,73	-1,86	0,387	0,101	0,296	2,305	+2/(+2,4)	2,33
Er	0,27	0,73	1,86	0,385	0,102	0,295	2,306	-2/(-2,0)	-2,1
Tm	0,67	1,16	0,93	0,400	0,100	0,296	2,302	-5,5	1
Yb	0,67	-0,73	0,19						

боткой теории МКА по этому механизму в период с 1963 по 1966 г. активно занимались такие магнитологи, как Т. Каплан, М. Лайнс, Т. Касуя, а также наш соотечественник профессор Ю. П. Ирхин. Был построен особый гамильтониан, который учитывал факт несферичности 4f-электронных оболочек. Не погружаясь в тонкости весьма непростых и громоздких расчетов, которые были сделаны этими, безусловно выдающимися, физиками-теоретиками, приведем здесь только итоговую формулу для коэффициента МКА  $k_2^0$ . В отличие от тех символов коэффициентов МКА, которые рассчитываются по механизму кристаллического поля, здесь мы будем использовать символ  $k_m^{lobm}$ , указывающий на механизм МКА от анизотропного обменного взаимодействия:

$$k_2^{lobm} = I_f^{lobm} z n \alpha J (2J - 1), \quad (48)$$

где  $I_f^{lobm}$  – обменный интеграл;  $z$  – число ближайших соседей;  $n$  – число 4f-электронов;  $J$  – квантовое число полного механического момента 4f-электронной оболочки.

Опять же в этой записи появился уже использованный при расчетах МКА по механизму КП параметр Эллиотта – Стивенса  $\alpha$ , да еще и в похожем сочетании с квантовым числом  $j$ . Эта формула физически и логически понятна: чем больше у рассматриваемого иона соседей, тем анизотропия может быть больше. Чем больше отклонена от сферичности по форме 4f-оболочка, характеризуемая знаком и величиной параметра Эллиотта – Стивенса  $\alpha$ , тем также выше МКА. В итоге получаем, что если рассмотреть зависимость величины  $k_2^{lobm}$  в ряду РЗМ по этому механизму, то получается та же зависимость от номера РЗЭ, что и для механизма КП (39), потому что фигурируют практически те же самые комбинации  $\alpha$  и  $j$ .

Таким образом, только при теоретическом подходе при анализе природы и механизмов МКА в РЗМ не удалось однозначно дать ответ на вопрос, какой же из них отвечает за МКА. Не исключалось, естественно, наличие обоих механизмов. Выше уже было отмечено, что свое весомое слово сказали экспериментаторы, которые синтезировали кристаллы системы  $Dy_xGd_{1-x}$  и изучили концентраци-



онную зависимость коэффициента  $k_2^0(x)$ . В случае действия обоих механизмов она должна описываться следующим соотношением:

$$k_2^0 x = k_2^{0kn}(1) \cdot x + k_2^{0обм}(1) \cdot x^2, \quad (49)$$

где первое слагаемое – вклад в величину этого коэффициента по механизму кристаллического поля, а второе – по механизму анизотропного обмена.

Последний пропорционален числу пар Dy в сплаве, которое, в свою очередь, пропорционально квадрату его концентрации. Экспериментальная зависимость  $k_2^0 x$ , как уже упоминалось выше (см. рис. 12), носит характер, близкий к линейному. Но даже если и учесть погрешность эксперимента, то строгой прямой линии все-таки не получается. Отсюда сторонниками двухионной природы МКА в РЗМ по механизму анизотропного обмена был сделан вывод, что хотя доминирующий вклад в МКА РЗМ привносит механизм кристаллического поля, но и двухионный вклад также присутствует. Эта точка зрения существовала до того момента, пока профессор А. А. Казаков, базируясь только на модели МКА по механизму кристаллического поля, не рассчитал концентрационную зависимость  $k_2^0(x)$  в системе  $Dy_xGd_{1-x}$  с учетом изменения параметров решетки и незначительного различия величин эффективных электрических зарядов Gd и Dy. Он показал, что при таком учете можно прекрасно описать наблюдаемую экспериментальную зависимость в рамках представлений об одноионной природе МКА по механизму кристаллического поля, и вклады от анизотропного обмена привлекать нет необходимости. На этом в вопросе о природе и механизме МКА в РЗМ была поставлена точка.

## 7. МАГНИТОУПРУГИЕ ЯВЛЕНИЯ И МАГНИТОСТРИКЦИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

С появлением в 1950-е гг. значительных количеств разделенных и высокочистых РЗМ активизировались исследования их структуры, механических и теплофизических свойств. В частности, были выявлены аномалии их теплового расширения, аномалии на температурных зависимостях модулей упругости (рис. 13) и другие особенности, природа которых не всегда была ясна.

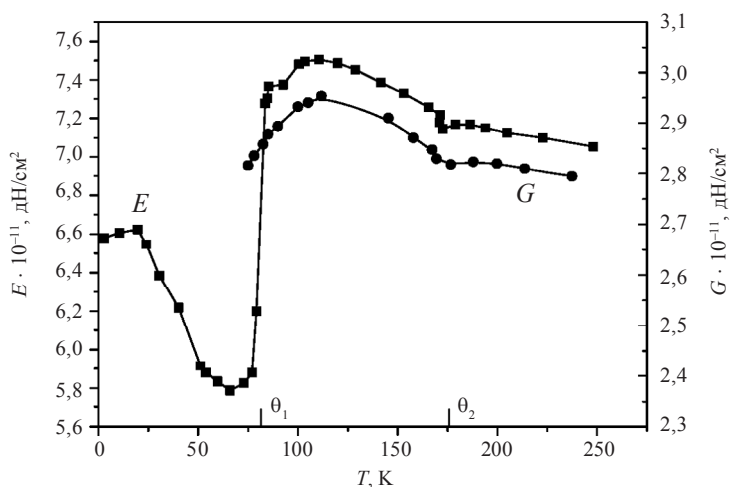


Рис. 13. Температурные зависимости величины модулей Юнга  $E$  и  $G$  в поликристаллическом диспрозии

Однако объяснение таковым было дано в начале 1960-х гг., когда уже упоминавшиеся выше наши соотечественники из МГУ К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин открыли новое явление — гигантскую анизотропную магнитострикцию в диспрозии и ряде

других РЗМ. Хотя в их распоряжении был источник магнитного поля с максимальной напряженностью всего 16 кЭ, но и того было достаточно, чтобы вызвать в этом металле необычно высокие по величине магнитострикционные деформации при температурах, близких к кипению жидкого азота (рис. 14). Параллельная магнитострикция в таком поле достигала величины  $10^{-3}$ , что почти на два порядка превышает магнитострикцию поликристаллического никеля –  $34 \cdot 10^{-6}$ . Поперечная магнитострикция была другого знака, и в этом поле она достигла значения примерно  $0,3 \cdot 10^{-3}$  относительной деформации.

Эти результаты свидетельствовали о том, что магнитострикция анизотропна и максимально высокие ее значения реализуются в области существования ферромагнитной структуры. Данное открытие вызвало в среде магнитологов большой интерес, и коллективы многих магнитных лабораторий мира бросились изучать магнетизм РЗМ с удвоенной энергией. В 1963 г. американский магнитолог С. Легвольд с коллегами сумели вырастить монокристалл диспрозия и, измерив его магнитострикцию, получили еще более впечатляющие результаты (рис. 15). Выяснилось, что при  $T = 22$  К и приложении магнитного поля вдоль оси  $a$  (ОЛН) происходит изменение размеров кристалла во всех направлениях, а самые большие деформации до значений  $4 \cdot 10^{-3}$  реализуются в направлении приложенного поля и поперек ему в направлении  $b$ -оси.

Это так называемая стрикция  $\lambda_{aa}$ , когда деформация измеряется в том же направлении, куда приложено магнитное поле. Если измеряется магнитострикция  $\lambda_{ab}$ , то это означает, что поле по-прежнему приложено вдоль оси  $a$ , а деформация измеряется в направлении оси  $b$ . Она получилась отрицательная и также на уровне  $-4 \cdot 10^{-3}$ . Поликристаллы таких материалов, которые с металлургической точки зрения были не очень совершенны, когда их охлаждали и прикладывали к ним магнитное поле, могли рассыпаться за счет тех магнитострикционных деформаций, которые в отдельных зернах этого материала индуцируются. Это явление, которое впервые наблюдали наши соотечественники, было номинировано позднее как открытие, и им был выдан соответствующий диплом.

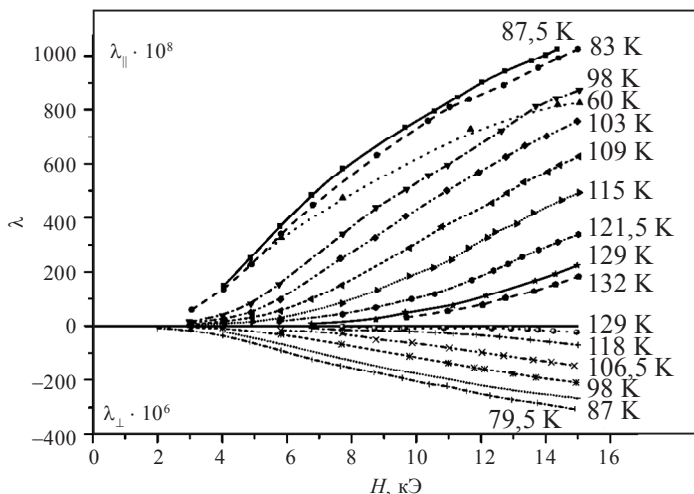


Рис. 14. Изотермы продольной и поперечной магнитострикции поликристалла диспрозия в интервале температур 80–130 К

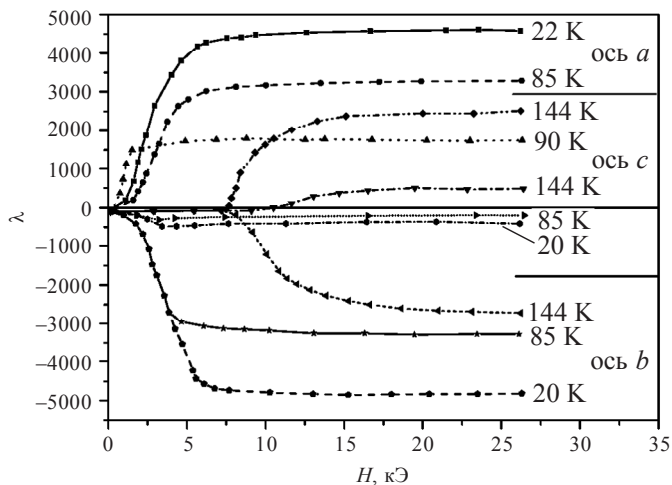


Рис. 15. Изотермы продольной и поперечной магнитострикции монокристалла диспрозия в интервале температур 20–144 К.

Направление вектора приложенного магнитного поля параллельно кристаллографической  $a$ -оси – [100]

Возвращаясь к рис. 13, на котором представлены температурные зависимости модулей упругости металлического диспрозия, отметим следующие особенности. Первое, что бросается в глаза, так это резкие колебания величин модулей упругости кристалла (почти на 30–40 %) в весьма узком интервале температур между 78 и 178 К. Это связано с тем, что выше 178 К металл парамагнитен, т. е. магнитный порядок в нем отсутствует. Ниже этой температуры возникает магнитный порядок, причем антиферромагнитного типа (антиферромагнитный геликоид). Его возникновение сопровождается появлением небольшой «ямочки» на зависимостях  $E = f(T)$  и  $G = f(T)$ . При дальнейшем охлаждении происходит плавный рост их значений и затем начиная с  $T \approx 120$  К почти катастрофическое падение вплоть до  $T = 78$  К, при которой антиферромагнитная структура разрушается и этот металл становится ферромагнитным. Далее при охлаждении вновь наблюдается рост величины этих модулей, однако все равно их величины не достигают тех значений, которые реализуются в парамагнитной области. Представленные экспериментальные данные наглядно иллюстрируют связь механических свойств РЗМ с их магнитным состоянием, что позволяет порой, изучая эти свойства, получать сведения о состоянии магнитной структуры таких объектов и, в частности – магнитных фазовых переходах.

Теперь обратимся к формулам, описывающим явление магнитострикции в кристаллах с разным типом кристаллической структуры. Для кубического кристалла это явление принято описывать следующей формулой:

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left( \alpha_x^2 \beta_x^2 + \alpha_y^2 \beta_y^2 + \alpha_z^2 \beta_z^2 - \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} \left( \alpha_x \alpha_y \beta_x \beta_y + \alpha_y \alpha_z \beta_y \beta_z + \alpha_x \alpha_z \beta_x \beta_z \right), \quad (50)$$

где  $\alpha$  – направляющий косинус вектора намагниченности;  $\beta$  – направляющий косинус направления измерения деформации.

Здесь фигурируют две константы —  $\lambda_{100}$  и  $\lambda_{111}$ , и этого оказывается вполне достаточно, чтобы более или менее адекватно описывать явления магнитострикционных деформаций в таких кристаллах.

Иное дело гексагональный кристалл. Здесь оказывается необходимо оперировать минимум с шестью константами, чтобы приемлемо описывать явление магнитострикционной деформации, связанное с изменением модуля и ориентации вектора спонтанной намагниченности  $M_s$ . В 1960-е гг. американский физик А. Кларк предложил описывать магнитострикцию в гексагональных кристаллах следующим соотношением:

$$\begin{aligned} \lambda = & \lambda_1^{\alpha,0} (\beta_x^2 + \beta_y^2) + \lambda_2^{\alpha,0} \beta_z + \lambda_1^{\alpha,2} (\beta_x^2 + \beta_y^2) \left( \alpha_z^2 - \frac{1}{3} \right) + \\ & + \lambda_2^{\alpha,2} \left( \alpha_z^2 - \frac{1}{3} \right) + \lambda^{\gamma,2} \left\{ \frac{1}{2} (\beta_x^2 - \beta_y^2) (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) + 2\alpha_x \alpha_y \beta_x \beta_y \right\} + \\ & + 2\lambda^{\varepsilon,2} (\alpha_x \beta_x + \alpha_y \beta_y) \alpha_z \beta_z, \end{aligned} \quad (51)$$

где  $\lambda_1^{\alpha,0}, \lambda_2^{\alpha,0}$  — константы так называемой изотропной магнитострикции, величины которых зависят только от абсолютной величины спонтанной намагниченности кристалла, а  $\lambda_1^{\alpha,2}, \lambda_2^{\alpha,2}, \lambda^{\gamma,2}, \lambda^{\varepsilon,2}$  — константы анизотропной магнитострикции. Индексы взяты из теории групп: индекс  $\alpha$  означает одномерную группу симметрии, а индексы  $\gamma$  и  $\varepsilon$  — двумерную и плоскую. Второй цифровой индекс — это степень направляющего косинуса вектора спонтанной намагниченности, фигурирующего в (51) в скобках после введенной константы.

Следует отметить, что соотношение (51) достаточно приближенно описывает явление магнитострикции в гексагональном кристалле, потому что не учитывает фактора возможного наличия анизотропии в базисной плоскости этого кристалла. По сути, это описание цилиндрического кристалла, т. е. кристалла только с одной выделенной осью. Более адекватным является описание с использованием двенадцати констант. Но оно редко используется магнитоло-

гами в силу своей громоздкости и сложности экспериментального определения фигурирующих в нем констант. По этой причине здесь мы его не приводим.

Теперь обратимся к сведениям по магнитострикции РЗМ в ее описании соотношением (51). Эти данные представлены в табл. 15. Величины констант измерены при  $T = 4,2$  К. Даны значения константы  $\lambda_{\gamma, 2}$  и  $\lambda_{\alpha, 2}^{\alpha, 2}$ . У тербия, диспрозия, гольмия, эрбия порядок их величины  $10^{-3}$  и даже  $10^{-2}$  (для  $\lambda_{\alpha, 2}^{\alpha, 2}$ ). Величины этих констант магнитострикции гадолиния почти в сто раз меньше таковых у упомянутой четверки.

Т а б л и ц а 15

**Некоторые сведения о магнитострикции чистых РЗМ**

Металл	$\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$	$\lambda_{\gamma, 2}$	$\lambda_{\alpha, 2}^{\alpha, 2}$
Tb	$1\,230 \cdot 10^{-6}$	$5\,460 \cdot 10^{-6}$	$22\,000 \cdot 10^{-6}$
Dy	$1\,400 \cdot 10^{-6}$	$8\,500 \cdot 10^{-6}$	$21\,000 \cdot 10^{-6}$
Ho	—	$2\,500 \cdot 10^{-6}$	—
Er	—	$5\,400 \cdot 10^{-6}$	—
Gd	—	$50 \cdot 10^{-6}$	$137 \cdot 10^{-6}$

То есть повторяется картина, аналогичная таковой с константами МКА. Гадолиний и по магнитострикции существенно уступает этим РЗМ. Очевидно, что причина такого различия и здесь связана с орбитальным моментом 4f-электронной оболочки, и если более точно, то с ее пространственной формой, характеризуемой параметром Эллиотта – Стивенса  $\alpha$ . Поскольку было доказано, что МКА РЗМ формируется по механизму кристаллического поля, логично было привлечь этот механизм для расчетов магнитострикционных констант, т. е. считать, что природа анизотропной магнитострикции в РЗМ – о д н о и о н н а я. Физическая картина этого явления опять же заключается в электростатическом взаимодействии отрицательно заряженных несферичных 4f-электронных оболочек R-ионов с окружающими их соседними ионами.

Физика здесь такова: если окружение своим электрическим полем ориентирует определенным образом эту оболочку и, следовательно, ее магнитный момент, то вынужденный поворот этого момента внешним магнитным полем должен отразиться на их позициях в узлах кристаллической решетки, т. е. слегка подвигать их, минимизируя энергию электростатического взаимодействия.

Расчеты констант магнитострикции были выполнены такими магнитологами, как Н. Тсуя, А. Кларк, Р. Бозорт (1967). В итоге они получили вот такое выражение, в частности, для коэффициента магнитострикции  $\lambda^{\gamma,2}$ :

$$\lambda^{\gamma,2}(0) = D(x, E, B_n) \alpha J \left( J - \frac{1}{2} \right) \langle r_f^2 \rangle, \quad (52)$$

где величина коэффициента  $D$  есть функция концентрации магнитоактивных редкоземельных ионов –  $x$ , параметров кристаллического поля –  $B_n$ , модулей упругости –  $E_i$ , а  $\alpha$  – параметр Эллиотта – Стивенса, ранее уже введенный в рассмотрение при построении теории МКА по механизму КП;  $J$  – квантовое число полного механического момента;  $\langle r_f^2 \rangle$  – среднее значение квадрата радиуса 4f-электронной оболочки.

Константа  $\lambda^{\gamma,2}$  отражает моду магнитострикции, связанную с искажением кругового сечения кристалла при повороте вектора намагниченности от  $c$ -оси к базовой плоскости. Для идентичных по типу кристаллической решетки РЗМ можно считать, что коэффициент  $D(x, E, B_n)$  будет примерно одинаковый, а вся зависимость величины  $\lambda^{\gamma,2}(0)$  будет связана с произведением  $\alpha J \left( J - \frac{1}{2} \right) \langle r_f^2 \rangle$ .

Была дана трактовка параметра Эллиотта – Стивенса  $\alpha$ . Он характеризует степень несферичности формы 4f-электронного облака и его ориентацию по отношению к вектору полного механического момента  $\mathbf{J}$ . Когда  $\alpha < 0$ , то электронное облако представляется эллипсоидом вращения, у которого вектор  $\mathbf{J}$  ориентирован вдоль короткой оси этого эллипсоида, т. е. электронная оболочка сплюснута в направлении ориентации магнитного или механического момента



4f-электронной оболочки. Если  $\alpha > 0$ , то наоборот. Отсюда становится очевидным, что в одном и том же кристаллическом поле ионы, у которых  $\alpha > 0$  и  $\alpha < 0$ , будут по-разному «себя вести» в плане магнитострикционной деформации. Это действительно было обнаружено и экспериментально подтверждено.

Результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований представлены в табл. 16. Здесь даны сведения только для тяжелых РЗМ, с которыми экспериментаторам было проще работать в силу разных причин, и в частности, было легче получить монокристаллы. В любой теории есть некоторые параметры, которые из первых принципов не вычисляются, поэтому, чтобы убедиться, правильно работает теория или нет, используется прием нормирования рассчитываемой величины к таковой, которая экспериментально найдена для конкретного объекта, а дальше смотрят, как относительно нее должна меняться рассчитываемая величина для других объектов. В данном случае расчетные и экспериментально измеренные значения  $\lambda^{\gamma, 2}$  отнесены к этой константе для диспрозия.

Т а б л и ц а 16

**Отнесенные к величине  $\lambda^{\gamma, 2}$  диспрозия рассчитанные  
по механизму КП значения этой константы  
при нулевой температуре для других РЗМ  
и их сравнение с экспериментом**

РЗМ	$J$	$\alpha$	$\alpha J(J - 1/2)$	$\frac{\lambda^{\gamma, 2}}{(R)_{\text{теор}}/\lambda^{\gamma, 2}(\text{Dy})}$	$\frac{\lambda^{\gamma, 2}}{(R)_{\text{эксп}}/\lambda^{\gamma, 2}(\text{Dy})}$
Tb	6	-1/99	-1/3	1,04	0,67
Dy	15/2	-2/317	-1/3	1,0	1,0
Ho	8	-1/30,1	-2/15	0,38	0,28
Er	15/2	4/45,3	2/15	-0,37	-0,44
Tm	6	1/99	1/3	-0,88	—
Yb	7/2	2/63	1/3	-0,84	—

Эксперимент показал некоторые отличия от того, что дает теория. Тем не менее она по крайней мере качественно объясняет экспериментальные данные. В частности, у Tb, Dy, Ho знак  $\lambda^{y,2}$  положительный, т. е. магнитострикционная деформация в этих металлах получается эллипсоидальная в направлении вектора спонтанной намагниченности этого металла, что касается эрбия, а также тулия и иттербия, магнитострикция отрицательная, т. е. если вектор намагниченности в этих РЗМ внешним полем повернуть в базисную плоскость, то решетка в этом направлении не растянется, а сожмется. В эллипсе деформации длинная полуось будет ориентирована перпендикулярно вектору намагниченности.

Так же как и в случае анализа механизма МКА в РЗМ, возник вопрос о существовании двухионного вклада в величину магнитострикции РЗМ по аналогии с 3d-металлами. Традиционно магнитологи считали, что магнитострикция связана с тем, что величина обменной энергии  $E_{ex}$  в системе магнитных моментов зависит от расстояния между ними, и чтобы минимизировать величину  $E_{ex}$ , у решетки при вращении вектора  $M_s$  изменяются параметры, достигая

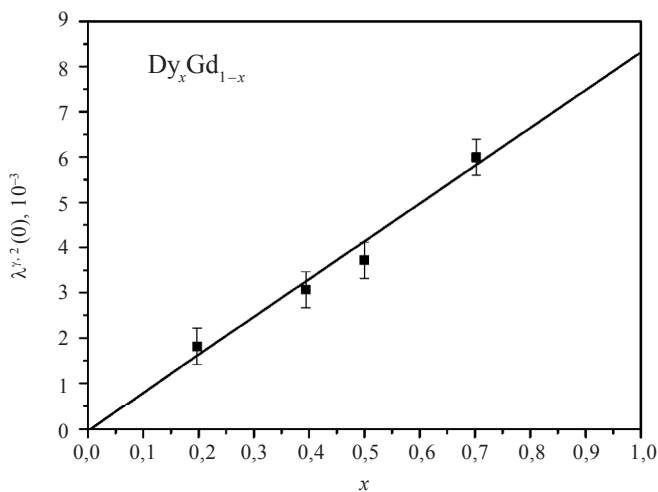


Рис. 16. Концентрационная зависимость константы магнитострикции  $\lambda^{y,2}$  в системе  $Dy_xGd_{1-x}$

при этом минимума полной энергии всей системы атомов кристалла. Природа магнитострикции при таком механизме будет д в у х и о н н о й, так как проистекает от парных обменных взаимодействий спиновых моментов атомов металла.

Для решения вопроса о том, какова же природа анизотропной магнитострикции в РЗМ, магнитологами МГУ был поставлен эксперимент по измерению величины константы магнитострикции  $\lambda_{\gamma}^2$  в той же самой системе, о которой упоминалось выше, —  $\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x}$ . Его результаты представлены на рис. 16. Как видно, с учетом погрешностей эксперимента получилась линейная концентрационная зависимость величины этой константы магнитострикции. Для гадолиния, вообще говоря, величина  $\lambda_{\gamma}^2$  не совсем нуль, но в масштабе тех значений, которые имеют место для диспрозия, можно сказать, что это почти нуль. Этот эксперимент явился доказательством о д н о и о н н о й природы анизотропной магнитострикции в РЗМ, аналогично той, что имеет место для их МКА.

## **8. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СПОНТАННОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТОВ МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ В РАМКАХ ЛОКАЛИЗОВАННОЙ МОДЕЛИ**

Все предыдущие рассмотрения механизмов формирования величин фундаментальных магнитных констант РЗМ относились к их основному состоянию – нулевой температуре. Однако используемые человеком магнитные материалы «работают» в большинстве случаев при температурах, примерно на несколько сотен кельвинов выше абсолютного нуля. Поэтому вполне естественно, что у магнитологов всех поколений всегда стоял вопрос о температурных зависимостях магнитных характеристик используемых магнитных материалов, температурных диапазонах их потенциально возможной эксплуатации, прогнозировании температурного изменения их фундаментальных магнитных констант, к которым в первую очередь относится спонтанная намагниченность, константы МКА и магнитострикции, а также и другие физические константы (теплоемкость, теплопроводность, модули упругости и т. д.). В данном разделе рассмотрим существующие теоретические представления о температурном поведении таких фундаментальных магнитных констант РЗМ, как спонтанная намагниченность и коэффициенты (константы) МКА.

В параграфе 6.4 были приведены формулы (35–38) для величин коэффициентов МКА при произвольной температуре.

Задачей теории было вычисление средних значений операторов Стивенса  $\langle O_m^0 \rangle$ . Наши земляки – профессор А. А. Казаков и его аспирантка В. А. Рожкина в 1972 г. смогли произвести такие расчеты,

используя метод двухвременных температурных функций Грина. Они смогли свести расчет  $\langle O_m^0 \rangle$  к расчету средних величин проекций полного механического момента на выделенную ось квантования  $z$ . Им удалось показать, что среднее значение проекции углового момента в степени  $n$  есть не что иное, как производная  $n$ -й степени от функции  $\Omega$ :

$$\langle I_z^n \rangle = \frac{d^n}{d\alpha^n} \Omega(\alpha) \Big|_{\alpha=0}, \quad (53)$$

где

$$\Omega(\alpha) = \langle e^{\alpha J_z} \rangle = \frac{\Phi^{2J+1} + e^{-J\alpha} - (1+\Phi)^{2J+1} e^{(J+1)\alpha}}{\left[ \Phi^{2J+1} - (1+\Phi)^{2J+1} \right] \left[ (1+\Phi)e^\alpha - \Phi \right]}, \quad (54)$$

где  $\Phi$  – эффективное число спиновых волн при данной температуре.

Здесь мы должны сразу оговориться, что это рассмотрение основывается на модели локализованных магнитных моментов, вполне адекватной для РЗМ. При  $T = 0$  магнитные моменты все находятся строго на рассматриваемых ионах, параллельны друг другу за счет обменного взаимодействия. При  $T \neq 0$ , т. е. к этой системе подводится тепловая энергия, магнитные моменты начинают самосогласованно прецессировать, образуя так называемые спиновые волны. Магнитный момент отдельного атома не может прецессировать независимо от того, как прецессируют его соседи, и за счет обменного взаимодействия они увязываются по фазе. Возникающие прецессионные волны могут быть с разным периодом и углом отклонения от оси квантования, которые, в свою очередь, зависят от величины  $T$ . Здесь может быть много вариантов, но для теории важно только, какое число спиновых волн существует в этой системе. Если это известно, то можно рассчитать среднее значение  $\langle J_z \rangle$  и в итоге определить, чему равна величина коэффициента анизотропии при данной температуре.

Первоначально в рамках этой теории была рассчитана величина относительной намагниченности. Для нее было получено довольно простое выражение:

$$\begin{aligned}\sigma(T) &= M_z(T)/M_z(0) = \\ &= 1 - \Phi/J \cdot \left[ 1 - (2J+1) \cdot \Phi^{2J}/(1+\Phi)^{2J+1} - \Phi^{2J+1} \right].\end{aligned}\quad (55)$$

Авторам удалось показать, что

$$1 + 2\Phi = \operatorname{cth} \left[ \frac{X}{2J} \right]. \quad (56)$$

В итоге соотношение (55) для относительной намагниченности свелось к известной магнитологам функции Бриллюэна  $B_J(X)$ :

$$\sigma(T) \sim B_J(X) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \left[ \frac{2J+1}{2J} X \right] - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \left[ \frac{X}{2J} \right], \quad (57)$$

где

$$X = \frac{E_{\text{обм}}}{kT} = \frac{H_m gJ}{kT}. \quad (58)$$

Таким образом, получилась зависимость, которая вычисляется аналитически. Энергию обменного взаимодействия  $E_{\text{обм}}$  можно записать как зеемановскую энергию взаимодействия магнитного момента с эффективным магнитным полем, которое называют молекулярным. Его рассматривают как некое по смыслу магнитное поле, которое воздействует на полный магнитный момент, а величина магнитного момента определяется как произведение  $g$ -фактора на квантовое число полного механического момента. Если же оперировать с обменным полем, по смыслу также магнитным, то надо считать, что оно воздействует только на спиновую компоненту магнитных моментов рассматриваемых атомов.

Для температурных зависимостей коэффициентов МКА в рамках использованного приближения были получены соотношения, выражаемые общей формулой:

$$k_i^m(T) = k_i^m(0) L_i^J(x). \quad (59)$$

Функция  $L_l^J(x)$  представляет собой набор слагаемых, число которых тем больше, чем выше степень  $l$ . В частности, для коэффициента МКА второго порядка ее вид наиболее прост:

$$L_2^J(x) = \frac{\left[ 2J(J+1) - 3J \cdot \text{cth}\left(\frac{X}{2J}\right) \cdot B_J(X) \right]}{2J(J-1)}. \quad (60)$$

Как и в соотношении (58), аргумент  $X$  обозначает отношение энергии обменного взаимодействия к тепловой, а  $B_J(x)$  – функция Бриллюэна, описывающая температурный ход намагниченности. Такие же параметры фигурируют в выражениях для функций  $L_4^J(x)$  и  $L_6^J(x)$ . Таким образом, созданная теория связывает в неявном виде температурные зависимости намагниченности системы и температурное изменение ее коэффициентов МКА. Наличие квантового числа  $J$  говорит о том, что эта система квантовая, т. е. проекция полного момента на выделенное направление квантована. Можно перейти к классическому случаю, устремив число  $J$  в бесконечность, и тем самым «разрешить» вектору намагниченности иметь какую угодно величину проекции на выделенную ось. В этом случае получается, что функция Бриллюэна  $B_J(X)$  переходит в функцию  $L(X)$ , называемую функцией Ланжевена. При переходе к ней температурная зависимость коэффициентов анизотропии будет выражаться таким образом:

$$\frac{k_l^m(T)}{k_l^m(0)} = \hat{I}_{l+\frac{1}{2}} \left[ L^{-1}(X) \right], \quad (61)$$

где  $\hat{I}$  – нормированная гиперболическая функция Бесселя, аргументом которой является обратная функция Ланжевена –  $L^{-1}$ .

Разработанная теория позволила рассчитать так называемые асимптотики – функциональные зависимости величин коэффициентов одноионной МКА от относительной намагниченности системы, разложив полученные формулы в ряд по параметрам малости. В частности, в области низких температур к таковому относится разность между величиной  $M_s$  при нулевой температуре и ее значе-

нием при относительно небольшом нагреве –  $M_s(T)$ , отнесенная к самой  $M_s(0)$ , т. е.  $\Delta m = (M_s(0) - M_s(T))/M_s(0)$ . Было показано, что в таком приближении соотношение (59) сводится к так называемому закону Акулова – Зинера:

$$k_l^m(T) = k_l^m(0) \cdot \sigma^{l(l+1)/2}, \quad (62)$$

где  $\sigma$  – относительная намагниченность. Формула (62) напрямую связывает зависимость относительных величин коэффициентов МКА с величиной относительной намагниченности магнетика в таком диапазоне температур (на практике это до 1/3 от температуры Кюри).

Для коэффициента анизотропии второго порядка ( $l = 2$ ) его относительное температурное изменение пропорционально намагниченности, возведенной в третью степень. У коэффициентов МКА четвертого и шестого порядков показателями степени будут соответственно числа 10 и 21. Коэффициент анизотропии, описывающий анизотропию в базисной плоскости гексагонального кристалла, имеет шестой порядок. Таким образом, эта мода МКА убывает с ростом температуры чрезвычайно резко, т. е. если намагниченность уменьшится только на 10 %, то падение величины  $k_6^6$  произойдет на 89 %! Поэтому в РЗМ существование анизотропии в базисной плоскости действительно было обнаружено при очень низких температурах, а при температурах порядка 10–15 К она уже была почти незаметна. Отсюда, вероятно, и возникло представление о гексагональном кристалле как некотором цилиндре, у которого есть только одна выделенная ось  $c$ , а все направления в базисной плоскости одинаково трудные или легкие. Разработанная одноионная теория МКА показывает, что это не так, а эксперимент блестяще подтверждает ее выводы.



## **9. «МАГНИТНОЕ» ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ)**

В Предисловии к настоящему пособию было отмечено, что чисто «магнитное» практическое применение РЗЭ реализуется главным образом в их сплавах с другими химическими элементами, и чаще всего с элементами группы железа. Применение в виде отдельных РЗМ или сплавов между собой реализовано в основном на лабораторном уровне. Первоначально это было осуществлено при создании магнитных материалов с более высокой, чем у сплава «пермендюр» ( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ), индукцией насыщения, которая у последнего составляет при комнатной температуре  $B_s \approx 24$  кГс. Такие материалы широко используются для изготовления концентраторов магнитного потока в электромагнитах, позволяя увеличить максимальную напряженность магнитного поля в межполюсном пространстве на несколько килоэрстед. Но это все, что пока дают 3d-металлы в плане создания материала с большой индукцией насыщения.

Эта характеристика лимитирует величину магнитного потока, который может быть пропущен через магнитопровод, изготовленный из такого материала, например, в трансформаторе или магнитной системе на постоянных магнитах, что сказывается на массогабаритных характеристиках последних. Более высокие значения атомных магнитных моментов у ТРЗМ позволяют создать магнитный материал с большей примерно в 1,5 раза  $B_s$ , однако их высокая МКА затрудняет реализацию такой величины в поликристаллическом состоянии. Эта проблема была решена путем сплавления РЗМ с раз-

ным типом МКА (знаком параметра Эллиотта – Стивенса у 4f-электронной оболочки). В частности, на сплаве Dy–Er реализована величина  $B_s \sim 3,5$  Тл в относительно небольших магнитных полях (несколько килоэрстед), что позволило применить такой материал в качестве сердечника для усиления магнитного поля в сверхпроводящем соленоиде. Однако главным недостатком у таких материалов является низкая величина температуры Кюри, что определяет их применение только в устройствах с криогенными жидкостями.

В последние годы возникла большая вероятность «магнитного» применения чистого гадолиния. Это связано с весьма активно проводимыми в мире работами по созданию альтернативных компрессионным, так называемых магнитных, холодильников. В качестве их рабочего тела очень хорошо зарекомендовал себя именно металлический гадолиний, имеющий одну из самых высоких в районе комнатной температуры величину магнитокалорического эффекта – МКЭ (изменения температуры образца магнитного материала при адиабатическом размагничивании). В настоящее время существует порядка 50 модификаций конструкции магнитного холодильника. Пока коммерческого производства их нет, но если оно начнется, то по крайней мере на начальном этапе в качестве рабочего тела скорее всего выступит элемент, изготовленный из гадолиния.

Итак, обратимся к рассмотрению интерметаллических соединений РЗЭ и для начала дадим расшифровку этого термина. В курсах кристаллографии или металловедения существует раздел, посвященный твердым растворам. Если имеются в твердом состоянии два разных химических элемента, назовем их элемент А и элемент В с разными типами кристаллической решетки. Теперь, если мы расплавим тот и другой, т. е. приведем их в жидкое состояние, а потом эти две жидкости сольем и закристаллизуем, то в зависимости от того, сколько какого компонента взято в объемном соотношении, могут образовываться у сплава разные кристаллические структуры. Если в сплаве превалирует один из компонентов, то кристаллическая решетка этого сплава, как правило, будет строиться по тому же типу, что и у чистого превалирующего в составе сплава компонента. При этом атомы другого компонента

могут либо внедряться в междоузлия первого, образуя раствор внедрения, либо занимать неупорядоченным образом такие же позиции в решетке, образуя твердый раствор замещения.

Если взять того и другого компонента достаточно много, то здесь ситуация может кардинальным образом измениться – это как раз тот случай, когда в твердой фазе могут возникать новые структуры, непохожие на те, которые имеют чистые компоненты, взятые для образования их сплава. Число таких структур, как правило, невелико и естественным образом зависит от типа взятых для сплавления элементов А и В. Каждая такая структура и есть интерметаллическое соединение, или интерметаллид. В книге К. Тейлора «Интерметаллические соединения редкоземельных металлов» ему дается такое определение: интерметаллическое соединение – это система из атомов разных химических элементов из двух или более металлов, хорошо определенной и простой стехиометрии [7]. Стехиометрия – отношение числа атомов одного элемента к другому. В бинарной системе сплавов типа  $A_xB_{1-x}$  может образовываться несколько соединений типа  $A_nB_m$ , где  $m$  и  $n$  – целые числа. Часто свойства таких соединений существенно отличаются от свойств отдельно взятых чистых компонент. Как раз такого типа сплав носит название интерметаллического соединения. Интерметаллического потому, что берутся металлические материалы А и В, но обязательно, чтобы это были металлы; могут быть и другие химические элементы, но тогда термин «интерметаллид» будет некорректен, и следует использовать термин «соединение».

Многие исследователи пытались установить общее правило формирования таких соединений, или фаз, т. е. выяснить, при каких факторах, характеризующих компоненты А и В, образуется тот или иной интерметаллид. Существование интерметаллидов известно с 1839 г., начиная с работ Юма Розери. Проблема оказалась весьма сложной, и полной ясности до сих пор в этом вопросе не достигнуто, но определенные закономерности, которые здесь срабатывают, были установлены. Выявлены два момента: первый – геометрический фактор, т. е. соотношение размеров атомов компонентов А и В; если условно их принимать за сферу, то это отношение

радиусов сфер  $r_A/r_B$ . Второй – электронный фактор, т. е. количество валентных, или коллективизирующихся электронов, приходящихся на один атом интерметаллического соединения. Здесь можно дать некую иллюстрацию того, как срабатывает тот или иной фактор.

**Геометрический фактор.** Возьмем, например, такую структуру – фазу Лавеса  $AB_2$ , наиболее часто образующуюся в сплавах РЗМ с другими элементами. Установлено, что размер атома элемента А должен быть больше, чем размер атома В, и отношение размеров их радиусов находится в интервале 1,1–1,3. При этом, когда  $r_A/r_B \approx 1,1$ , возникает структура типа  $MgZn_2$  (так называемая структура С14), имеющая гексагональный тип кристаллической решетки. Если  $r_A/r_B \approx 1,2$ , то возникает структура типа  $MgCu_2$  – это структура С15 с кубическим типом решетки, а если отношение  $r_A/r_B \approx 1,3$ , тогда формируется структура типа  $MgNi_2$  (структурный тип С36) с тетраэдрической решеткой.

Такие закономерности были выявлены, и они достаточно хорошо выполняются в большинстве систем, когда в качестве компонентов А и В берутся именно металлические материалы, т. е. те элементы, которые в твердой фазе являются металлами.

Иллюстрацию влияния электронного фактора можно рассмотреть на примере фаз Лавеса. Эти сведения представлены в табл. 17.

Т а б л и ц а 17

**Зависимость структурного типа фазы Лавеса  
в системах  $Mg(Cu_xMe_{1-x})_2$  от концентрации валентных электронов**

Система	С15 – кубическая	С36 – тетраэдрическая	С14 – гексагональная
<i>Число валентных электронов на один атом</i>			
$Mg(Cu, Zn)_2$	1,33–1,75	1,83–1,90	1,98–2,00
$Mg(Cu, Al)_2$	1,33–1,73	1,84–1,95	2,03–2,05
$Mg(Cu, Si)_2$	1,33–1,71	1,81–1,86	1,91–2,02

Системы на самом деле тройные, типа  $Mg(Cu_xMe_{1-x})_2$ . Компонент А условно представлен магнием, а В – смесью элементов меди и замещающего ее элемента Ме. Но можно считать, что они в «электронном смысле» двойные. Числа в колонках характеризуют число валентных электронов на один атом сплава – фазы Лавеса. В первой системе Ме = Zn – это двухвалентный элемент. Количество электронов на атом изменяется за счет того, что медь одновалентна, а цинк двухвалентен, т. е., увеличивая или уменьшая содержание Zn, изменяется число коллективизированных электронов в системе. Al – трехвалентный металл, Si – четырехвалентный. Видно, что, несмотря на разную собственную валентность замещающего Cu химического элемента, структурный тип фазы Лавеса в сплаве определяется не им, как таковым, а главным образом количеством валентных электронов на атом сплава.

Обратимся теперь к интерметаллидам на основе РЗМ. Здесь обнаружено свыше десятка стехиометрических пропорций, дающих тот или иной интерметаллид в системах редкая земля – какой-то другой элемент таблицы Менделеева. Основные их типы и сорт химического элемента, с которым образуется интерметаллид, представлены в табл. 18.

Далеко не все РЗМ могут образовывать такие соединения; например, Eu, Yb или Ce, у которых валентность может отличаться от 3+. Но для большинства «нормальных» РЗЭ, к которым относятся их среднетяжелая группа, такие интерметаллиды формируются при их сплавлении с представленными в таблице элементами.

Большинство таких интерметаллидов получено металлургическим способом, т. е. доведением до расплавления исходных компонентов, образования их жидкого раствора и последующей его кристаллизации. Происходящие при этом процессы твердения и образования твердых фаз-интерметаллидов принято отображать на диаграммах состояния в координатах: ось абсцисс – концентрация, ось ординат – температура. В качестве примера на рис. 17 приведена такая диаграмма для бинарной системы Gd – Co. С левой стороны крайняя точка соответствует 100 % концентрации гадолиния, а с правой – 100 % кобальта. У чистых компонент температуры плавления:

**Стехиометрии наиболее часто встречающихся  
интерметаллидов РЗЭ –  
иной элемент и перечень этих элементов**

3-1	2-1	5-3	3-2	4-3	5-4	1-1	1-2	1-3	2-7	6-23	1-5	1-6	2-17	1-12
Al	Al	Ge	Al	Co	Si	Al	Al	Al	Al	Fe	Co	Cu	Fe	Mn
Co	In	In			Ge	Ga	Ga	In	Ni	Mn	Ni		Co	
Ni						Ge	Ge	Ag	Co				Ni	
In						Cu	Cu	Au						
						Ag	Ag	Ni						
						Au	Au	Co						
						Ni	Ni	Fe						
						Zn	Zn	Pd						
							Co	Zn						
							Fe							
							Si							
							In							
							Si							
							Sn							
							Mn							
							Ru							
							Rh							
							Pd							
							Os							
							Ir							
							Pt							

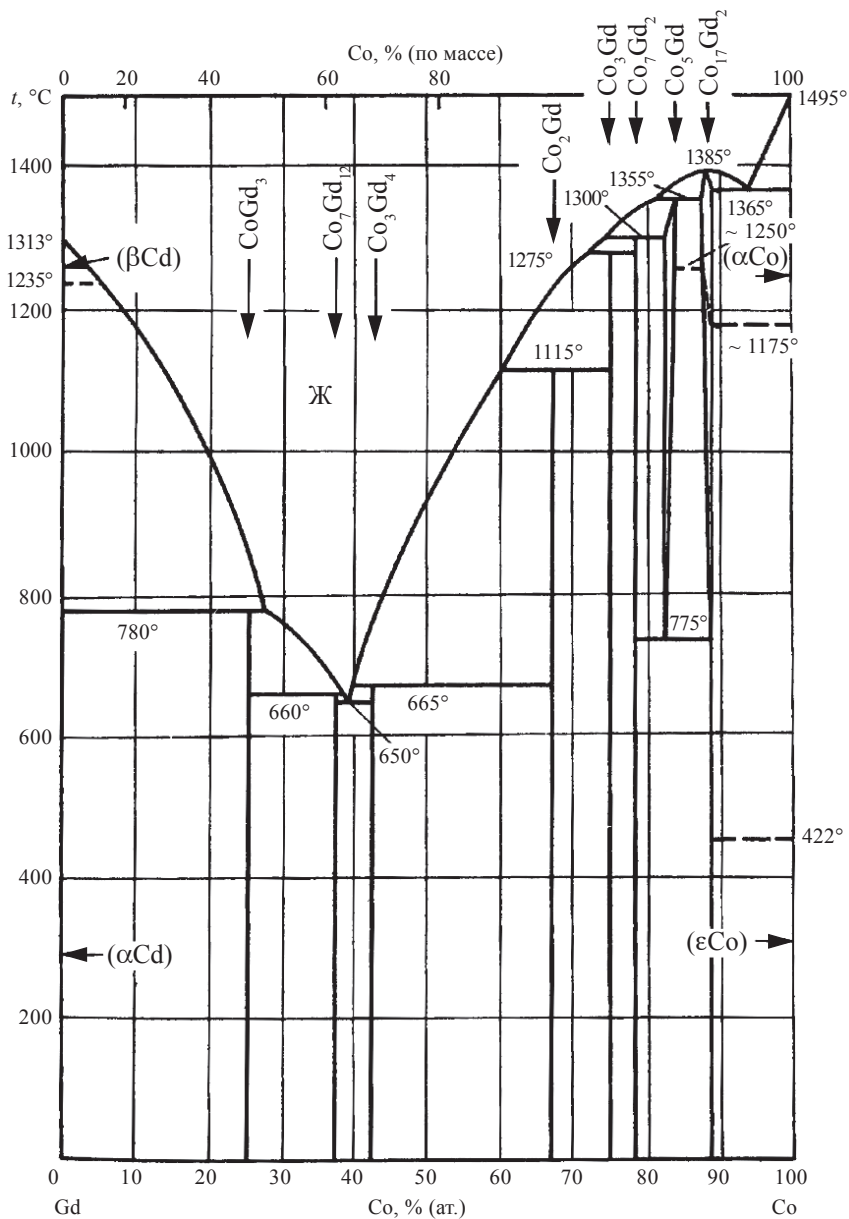


Рис. 17. Диаграмма состояния системы Gd – Co [8]

у Gd примерно 1 300 °С, у Co – 1 500 °С. В жидком состоянии их взаимная растворимость полная.

Твердение жидкости происходит при меньших температурах, при этом в зависимости от выбранного соотношения компонент образуются либо однофазные, либо двух- или более фазные системы. Интерметаллическим соединениям на диаграмме соответствуют вертикальные линии. Но, как видно, они не сразу образуются в результате охлаждения жидкости-расплава, а через серии перитектических реакций. На практике процесс кристаллизации проходит в большинстве случаев неравновесно, поэтому не всегда удастся даже при точном выборе весового соотношения компонент, соответствующей требуемой стехиометрической пропорции получить металлургическим путем однофазный сплав-интерметаллид. Осложняют решение этой задачи еще и трудно учитываемые потери компонент на испарение, окисление и взаимодействие с материалом тигля. В итоге очень часто в сплаве может образовываться не только желаемый интерметаллид, но и побочные фазы в соответствии с диаграммой состояния. По этой причине получение однофазных сплавов редкоземельных металлов с наперед заданной фазой-интерметаллидом является сложной металлургической задачей, зачастую непосильной неискушенным специалистам-металлургам.



## 10. НАИБОЛЕЕ ТИПИЧНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кристаллические решетки, которые получаются в результате сплавления редких земель с другими элементами, как правило, очень непростые для восприятия. Самая простая из них – это структура типа  $\text{CaCu}_5$ , представленная на рис. 18.

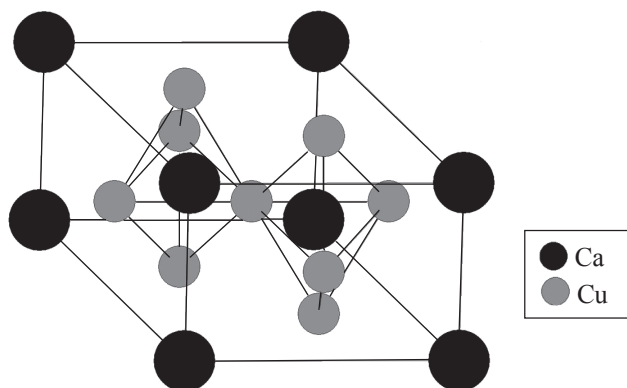


Рис. 18. Элементарная ячейка кристаллической структуры типа  $\text{CaCu}_5$

Активному началу изучения магнетизма редкоземельных сплавов послужило именно получение интерметаллидов стехиометрии  $\text{RCO}_5$  и установление существования в некоторых из них большой одноосной магнитокристаллической анизотропии при комнатной температуре и высоких величин спонтанной намагниченности и температуры Кюри, открывающих блестящую перспективу создания на их основе высокоэнергетических постоянных магнитов.

Основанием элементарной ячейки является ромб с внутренними углами  $60^\circ$  и  $120^\circ$ , в вершинах которого находятся атомы Са (в нашем случае – R). Внутри ромба на длинной диагонали в точках  $1/3$  и  $2/3$  ее длины размещаются два атома Си. Все эти позиции кристаллографически эквивалентны и называются позициями 2с. В итоге каждый атом Са в базовой плоскости окружен шестью атомами Си, образуя правильный шестиугольник. В перпендикулярном к базовой плоскости направлении на половине периода решетки (параметра  $c$ ) находится вторая атомная плоскость, целиком содержащая только атомы Си. Они формируют два правильных сцепленных между собой шестиугольника – так называемую сетку КагOME. Эти шестиугольники как бы повернуты вокруг вертикальной оси относительно таковых в БП на  $30^\circ$ . Занимаемая этими атомами позиция носит название 3g. Цифра перед буквой означает число атомов, принадлежащих элементарной ячейке.

Эта структура достаточно понятная и не очень сложная, хотя все равно она сложнее, чем кристаллические структуры чистых РЗМ или чистого железа или кобальта. Такое ее детальное рассмотрение мы проводим по той причине, что большинство структур интерметаллидов иной стехиометрии наследуют ее структурные элементы, и многие кристаллографы называют структуру  $\text{CaCu}_5$  базисной. К другой базисной структуре принято относить кубическую структуру типа  $\text{MgCu}_2$ , о которой упоминалось в разделе 9 (рис. 19).

Черными кружками большего диаметра показаны позиции атомов Mg (R), светлыми – атомы Си. По вершинам куба и в центрах его граней размещены атомы редкой земли. Им также отводится позиция, находящаяся в точках, делящих пространственную диагональ куба на  $1/3$  и  $2/3$  ее длины. При этом атом R заселяет только одну из них. Вторая позиция занимается не атомом R, а тетраэдром атомов Си, центр которого как раз находится в этой позиции. Такая структура также относится к разряду простых, поскольку симметрия ближайшего окружения у каждого сорта атомов аналогична.

Сложнее «построена» структура интерметаллидов типа 2–17, хотя она является по сути производной от  $\text{CaCu}_5$ . Здесь  $1/3$  атомов R-элемента замещена парой – «гантелью» его партнера. Ось гантели

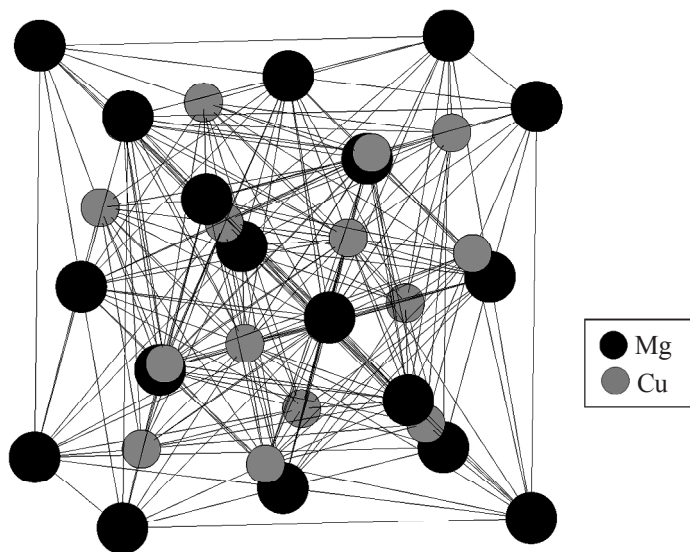


Рис. 19. Элементарная ячейка кристаллической структуры типа  $\text{MgCu}_2$

ориентирована параллельно  $c$ -оси структуры. При «движении» вдоль этой оси гантель как бы «перескакивает» в соседний узел, двигаясь внутри этой элементарной ячейки, и возвращается в первоначальную позицию с шагом либо через одну межатомную плоскость, содержащую ионы обоих типов, либо через две. В первом случае формируется гексагональная структура типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (рис. 20), а во втором – ромбоэдрическая типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  (рис. 21). Кристаллографы здесь выделяют четыре вида узлов для R-партнера: 6g, 12j, 4f, 12k – в гексагональной модификации и столько же в ромбоэдрической: 6c, 9d, 18f, 18h. У R-атома в ромбоэдрической структуре только одна позиция, а в гексагональной две – 2b и 2d. Гораздо сложнее «устроены» элементарные ячейки интерметаллидов типа 2–7 (рис. 22). Не вдаваясь в детали, отметим лишь, что в них неэквивалентных кристаллографических позиций для 3d-партнера еще больше – пять, а для R-атома – две.

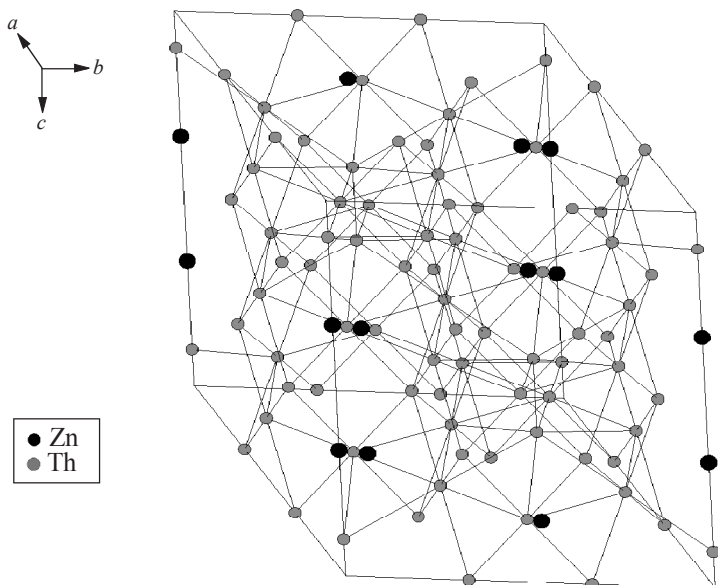


Рис. 20. Элементарная ячейка структурного типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$

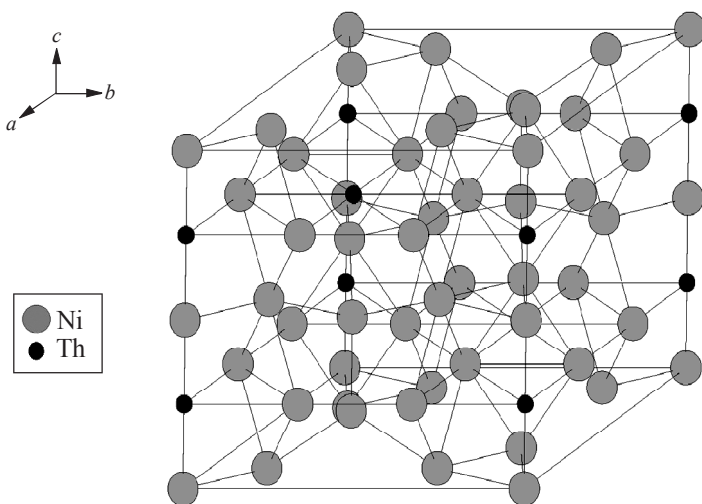


Рис. 21. Элементарная ячейка структурного типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$

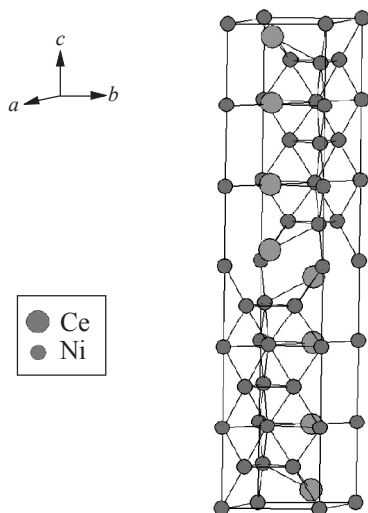


Рис. 22. Элементарная ячейка интерметаллидов стехиометрии 2–7 с гексагональной кристаллической решеткой – тип  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$

Заметно проще структура тетрагонального вида типа  $\text{ThMn}_{12}$  у интерметаллидов стехиометрии 1–12 (рис. 23). В основании – квадрат, в его углах располагаются атомы редкой земли. В целом, если отвлечься от присутствия партнера, то можно видеть, что они формируют ОЦК-структуру. В нее встроены атомы партнера. Как это реализуется, хорошо видно из рис. 23. По симметрии ближайшего окружения кристаллографы выделяют три неэквивалентных позиции – 8i, 8j, 8f. R-атом имеет только одну позицию.

Но наиболее сложной, конечно, является структура, получившая название  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (рис. 24). Ее формирует интерметаллид именно такого химического состава.

Расшифровка была выполнена в 1980-е гг., вслед за получением тройного сплава Nd – Fe – B, близкого по составу к стехиометрической пропорции 2–14–1. Уже первые образцы полученных из него постоянных магнитов имели рекордную для того времени величину максимального энергетического произведения  $(BH)_{\text{max}} = 36 \text{ МГсЭ}$ . Хотя это и тройное соединение, а до сих пор речь шла о двойных

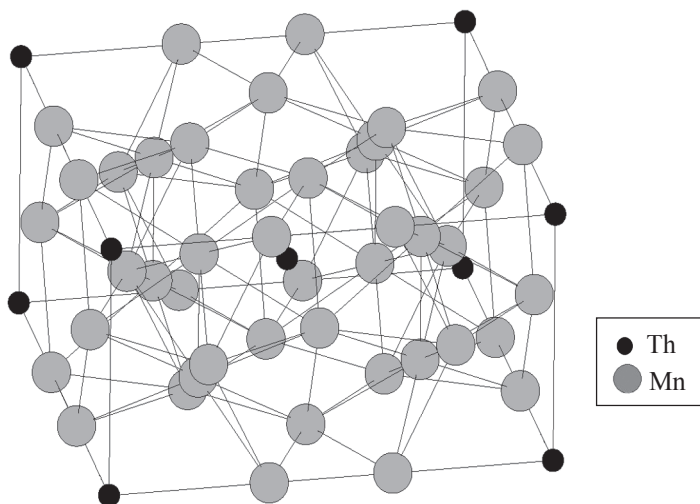


Рис. 23. Элементарная ячейка интерметаллидов стехиометрии 1–12 структурного типа  $\text{ThMn}_{12}$

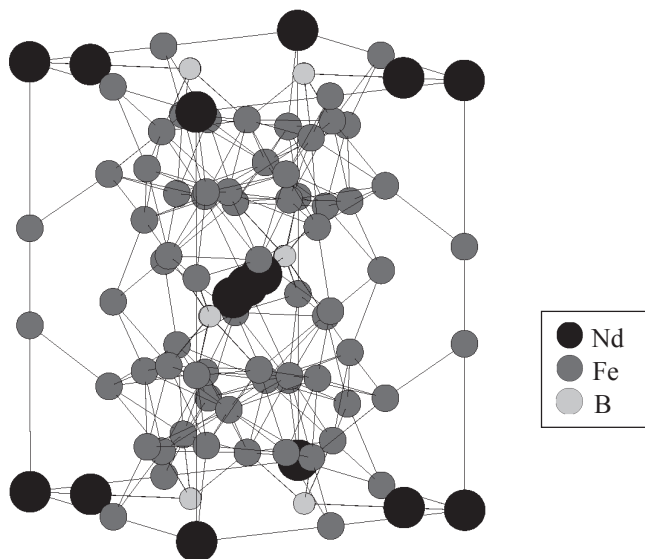


Рис. 24. Элементарная ячейка интерметаллидов со структурой  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

системах, о нем следует упомянуть хотя бы потому, что этот интерметаллид является базовой фазой в наиболее энергоемких при комнатной температуре постоянных магнитах, которые осуществили настоящую революцию в электротехнике, вычислительной технике и средствах связи.

Структура эта по своей глобальной симметрии – тетрагональная. Здесь кроме атомов R- и d-элемента присутствуют атомы бора, и их не так много, а в основном здесь атомы редкой земли и железа. Разобраться в «устройстве» структуры этого интерметаллида весьма непросто. Можно только констатировать со слов специалистов-металлофизиков, что неэквивалентных с точки зрения ближайшего окружения позиций у атомов 3d-металла шесть, а у редкой земли – две. Атом бора занимает только одну позицию.

Следует отметить, что первыми тройные системы РЗМ – железо – бор начали изучать металлофизики из Львовского университета еще в 1960-е гг. Но тогда не было найдено, что они могут представлять интерес в качестве материалов для постоянных магнитов. Кроме того, этой фазе был приписан другой состав. Их «переоткрытие» произошло в начале 1980-х гг. независимо японскими (М. Сагава и др.) и американскими (Дж. Кроат и др.) магнитологами. Ученые несколько лет не могли понять, какая в этом соединении стехиометрия, пока, наконец, не удалось все-таки расшифровать их истинную структуру французским исследователям (Д. Живор и др.) и после этого однозначно указать химический состав этого интерметаллида и подобных ему с другими РЗМ.

Естественно, что рассмотренными структурами не ограничивается весь круг интерметаллидов на основе РЗМ. Здесь мы рассмотрели наиболее простые и у тех фаз, которые представляют практический интерес в качестве базовых в созданных на их основе магнитотвердых, магнитоstrictionных и магнитокалорических материалах или имеют перспективу для такого создания. За более подробной и полной информацией на эту тему рекомендуем обратиться к специальной литературе (см., напр., [9]).

## 11. ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Теперь перейдем к рассмотрению магнитных характеристик интерметаллидов на основе РЗМ и начнем с тех, которые образуются с «немагнитными» элементами. Следует уточнить, что понимается под этим термином. Как пишет академик С. В. Вонсовский в своей монографии «Магнетизм», «весь мир магнитен» [4], поэтому, строго говоря, такой термин некорректен. Однако он используется для краткости, поскольку под ним понимаются химические элементы, не имеющие незавершенных в своей электронной структуре электронных оболочек, т. е. не имеющие атомных магнитных моментов в свободном состоянии. Им пользуются также для характеристики веществ, не обладающих магнитным порядком даже при нулевой температуре, т. е. «чистых» диа- и парамагнетиков. К таковым относятся как нормальные металлы, те, у которых нет недостроенной внутренней электронной оболочки, так и переходные, у которых какая-то внутренняя электронная оболочка не достроена. Здесь и далее мы будем трактовать смысл этого термина как элементы, не обладающие магнитным моментом в твердой фазе.

Итак, рассмотрим величины температур Кюри ( $T_C$ ) или Нееля ( $T_N$ ) у ряда соединений РЗЭ с такого типа партнерами на примере соединений  $Gd_nAl_m$  (табл. 19).

Как видно, энергия обменного взаимодействия  $E_{ex}$ , которая пропорциональна температуре упорядочения, в интерметаллиде  $Gd_3Al_2$ , где присутствует 40 % атомов алюминия, практически не изменилась в сравнении с таковой в металлическом гадолинии. Но при 50 %-ном разбавлении (интерметаллид  $GdAl$ ) резко снизилась и стала отрицательной по знаку. При еще большем разбавлении – 66 % (интерметаллид  $GdAl_2$ ) она, сохраняя отрицательный знак, увеличилась



**Величины температур магнитного упорядочения  
в соединениях  $Gd_nAl_m$**

Соединение	Gd	$Gd_3Al_2$	$GdAl$	$GdAl_2$	$GdAl_3$
Температура упорядочения, К	293	285	42*	170*	17*

\* Температура Нееля.

почти в десять раз, а при 75 %-ном разбавлении ( $GdAl_3$ ) вновь резко упала. Качественно подобные картины наблюдаются для соединений с другими ТРЗЭ. Следовательно, можно констатировать, что имеют место осцилляции  $E_{ex}$ , которые также предсказываются теорией РККИ.

Как это было отмечено в разделе 5, в выражении для обменного интеграла, характеризующего энергию обменного взаимодействия между спинами пары R-ионов, фигурирует функция  $F(x) = (x \cos x - \sin x)/x^4$ , где  $x = 2k_F R_{nm}$ ,  $R_{nm}$  – расстояние между конкретными редкоземельными ионами с номерами  $n$  и  $m$ ,  $k_F$  – импульс Ферми. Эта функция знакопеременная и осциллирующая, и стало быть, вполне годится для объяснения рассмотренного поведения температуры упорядочения в серии интерметаллидов  $R_nAl_m$ . Варьирование чисел  $m$  и  $n$  вызывает изменение как расстояний между редкоземельными атомами, так и концентрации электронов проводимости, что находит свое отражение в величине  $k_F$ .

Были проведены эксперименты по установлению величины обменного интеграла  $I_{is}$  в интерметаллидах  $Gd_nMe_m$  в зависимости от величины импульса  $k_F$ . Эта зависимость оказалась знакопеременной.

Резюмируя, можно констатировать, что величина  $E_{ex}$  в системах интерметаллидов  $R_mMe_n$ , где Me – нормальный металл, определяется не только параметром де Женна –  $G$ , но еще и числом (концентрацией) делокализованных электронов. Важно также, с какой энергией они движутся внутри кристаллической решетки. В итоге может получаться так, что в одной ситуации  $E_{ex}$  между спиновыми

моментами 4f-электронной оболочки положительна (интерметаллид – ферромагнетик), а в другой – отрицательна (интерметаллид – антиферромагнетик).

Подводя итог, можно констатировать, что модель косвенного обменного взаимодействия РККИ по крайней мере качественно описывает магнетизм соединений РЗЭ с химическими элементами, не обладающими магнитным моментом в металлическом состоянии.

Для практических применений интерметаллиды такого типа оказались почти не востребованы. Это естественно объясняется низкими величинами температур их магнитного упорядочения. Вместе с тем в 1970-е гг. возникла идея применения интерметаллида  $\text{Dy}_3\text{Al}_2$  (напомним, что диспрозий имеет самый большой атомный магнитный момент  $\mu_{\text{Dy}} \sim 10\mu_{\text{B}}$ ) в качестве материала для изготовления криогенных постоянных магнитов. Было установлено, что благодаря сохранению у ионов  $\text{Dy}^{3+}$  величины  $\mu_{\text{Dy}}$ , близкой к таковой для свободного атома, намагниченность насыщения  $\text{Dy}_3\text{Al}_2$  оказалась выше, чем у всех известных на тот период материалов для постоянных магнитов – порядка 20 кГс, что благоприятно сочеталось с огромной величиной энергии магнитокристаллической анизотропии ( $H_a$  порядка 500 кЭ).

Вместе с тем энергия положительного обменного взаимодействия между ионами диспрозия оказалась небольшой ( $T_c \approx 70$  К), что обусловило очень малую ширину доменной стенки  $\delta$  при температуре  $T = 4,2$  К. Междоменная граница (стенка) оказывается настолько узкой (несколько параметров решетки), что не могла двигаться под давлением внешнего магнитного поля даже в тех областях кристалла, где отсутствуют какие-либо дефекты (явление внутреннего пиннинга доменной стенки). Для ее смещения требовалось приложить магнитное поле свыше 30 кЭ. Естественно, что такой материал идеален для изготовления постоянного магнита, эксплуатируемого, правда, только при низкой температуре.

Даже в поликристаллическом сплаве у такого материала в силу неоднородного типа МКА (3 ОЛН в базовой плоскости) реализуется довольно большая остаточная намагниченность, поэтому

изготовление постоянного магнита из такого сплава-интерметаллида не требовало каких-либо особых технологий. Достаточно только выплавить сплав такой стехиометрии, разлить его в формы, полученные отливки охладить до низкой температуры и намагнитить сильным внешним магнитным полем. Величина максимального энергетического произведения у материала магнитов составила около  $(BH)_{\max} = 75$  МГсЭ, что явилось мировым рекордом магнитной энергоемкости. Был предложен ряд конструкций магнитных систем с такими магнитами. Однако фактов их реального практического применения нам неизвестно.

Абсолютным же мировым рекордсменом по реализации наибольшего значения  $(BH)_{\max}$  является профессор нашего университета Н. В. Баранов, которому на монокристаллическом образце интерметаллида  $Tb_3Co$  в конце 1970-х гг. удалось достигнуть величины  $(BH)_{\max} = 101,3$  МГсЭ. Эту цифру вплоть до настоящего времени ни одному магнитологу в мире превзойти не удалось!

Теперь перейдем к рассмотрению величин  $E_{ex}$  в интерметаллических соединениях РЗЭ с магнитными элементами и конкретно с 3d-элементами – Mn, Fe, Co, Ni, Cu.

Это наиболее интересные для практики объекты, и именно они первыми вызвали крайне высокий интерес. В металлах этих элементов, исключая Cu, атомные магнитные моменты упорядочиваются. Чистая медь, как известно, немагнитна, но ее атомы в свободном состоянии (например, в паровой фазе) обладают магнитным моментом в силу того, что в 3d-оболочке недостает одного электрона для ее полного завершения.

Первым из 3d-элементов, с которым образуются соединения РЗЭ, является марганец Mn. Образуется всего три интерметаллида:  $RMn_2$ ,  $R_6Mn_{23}$  и  $RMn_{12}$ . Поскольку самый «сильный» по спиновому моменту 4f-оболочки в ряду РЗЭ является гадолиний, будем рассматривать интерметаллиды именно с этим элементом. Итак,  $GdMn_2$  – это ферромагнетик с точкой Кюри  $T_C = 86$  К. Низкая температура  $T_C$  свидетельствует об относительно слабом обменном взаимодействии в этом материале. Второй интерметаллид  $Gd_6Mn_{23}$  – ферромагнетик с температурой Кюри  $T_C = 473$  К.  $GdMn_{12}$  – соеди-

нение с максимальным содержанием 3d-металла (марганца) – парамагнетик, причем у него парамагнитная температура Кюри отрицательная:  $\theta_p = -25$  К. То есть в данном соединении дальний магнитный порядок в ориентациях магнитных моментов Gd-ионов и ионов Mn вообще не возникает, но склонность к антиферромагнетизму в этой системе проявляется.

Величины эффективных магнитных моментов этих трех соединений составляют соответственно 8,8, 10,0 и 17,2 магнетонов Бора на молекулу, что свидетельствует о существовании в них довольно сложных магнитных структур с наличием ферромагнитной компоненты. Считается, что у ионов Mn его 3d-электроны делокализуются, образуя энергетическую зону, расщепленную на подзоны со спином «вверх» и «вниз». Расщепление подзон обменным взаимодействием со стороны подсистемы Gd-ионов формирует его магнитный момент. Его величина в среднем составляет 1–2  $\mu_B$ , что значительно ниже таковой у свободного иона  $Mn^{+2}$  в соответствии с правилами Хунда – 6  $\mu_B$ .

В целом интерметаллиды R–Mn с точки зрения каких-то практических приложений оказались неинтересными. Единственное соединение, где температура Кюри выше, чем у чистого гадолиния, – это  $Gd_6Mn_{23}$ . По величине намагниченности насыщения и типу МКА они не представили интереса как потенциальные магнитные материалы для изготовления магнитопроводов магнитного потока или постоянных магнитов. Однако, в связи с проводимым в последние годы интенсивным поиском магнетиков с большой величиной МКЭ, можно отнести их в кандидаты на такое применение.

С железом, как это видно из табл. 18, РЗЭ образуют четыре интерметаллида:  $RFe_2$ ,  $RFe_3$ ,  $R_6Fe_{23}$ ,  $R_2Fe_{17}$ . Все они являются ферро- и ферримангнетиками. Для соединений с гадолинием величины их  $T_C$  составляют соответственно 785, 728, 659 и 466 К. По мере увеличения содержания железа наблюдается неожиданное уменьшение  $T_C$ . Если смотреть на ряд соединений, включая чистые металлы Fe и Gd, у которых величины  $T_C$  соответственно 1000 и 293 К, то логичнее было бы ожидать обратную картину, такую, например, как это выглядит для интерметаллидов с кобальтом.

Ниже мы рассмотрим принятое в литературе объяснение такого ее изменения.

В случае кобальта и никеля количество образующихся интерметаллидов наибольшее. Для кобальтовых – это составы  $R_3Co$ ,  $R_4Co_3$ ,  $RCO_2$ ,  $RCO_3$ ,  $R_2Co_7$ ,  $RCO_5$ ,  $R_2Co_{17}$ . Все они являются ферро- и ферри-магнетиками с температурами Кюри для гадолиниевых соединений соответственно 145, 230, 409, 612, 775, 1008 и 1209 К. Здесь все выглядит нормально и физически логично: по мере того, как увеличивается содержание Co в интерметаллиде, точка Кюри увеличивается. Напомним, что у металлического кобальта  $T_C$  самая высокая из всех магнетиков:  $\approx 1300$  К.

«Никелевые» интерметаллиды имеют почти аналогичные кобальтовым стехиометрии. Опять же для  $R = Gd$  это:  $Gd_3Ni$ ,  $GdNi$ ,  $GdNi_2$ ,  $GdNi_3$ ,  $Gd_2Ni_7$ ,  $GdNi_{15}$ ,  $Gd_2Ni_{17}$  с температурами магнитных упорядочений ( $T_C$  и  $T_N$ ) соответственно 100, 73, 85, 116, 118, 27 и 205 К. Как видно, имеет место «осциллирующее» поведение температуры упорядочения, которая нигде не превышает комнатную температуру, хотя у чистого никеля  $T_C = 633$  К (360 °C).

С медью образуется только четыре интерметаллида:  $RCu$ ,  $RCu_2$ ,  $RCu_5$ ,  $RCu_6$ .

Для  $R = Gd$  температура магнитного упорядочения (температура Нееля  $T_N$ ) составляет соответственно для трех первых 140, 41, 20 К. В четвертом соединении магнитного порядка не выявлено.

Таким образом, можно констатировать, что 3d-элемент в этих интерметаллидах «ведет себя» в магнитном отношении довольно странно: в одних случаях, например, когда это кобальт, его поведение ожидаемое: чем больше 3d-металла в интерметаллиде, тем у него выше температура Кюри, задаваемая величиной  $E_{ex}$ . В случае с «железными» интерметаллидами – все наоборот. Что касается «никелевых», то не совсем ясно, почему так? У никеля довольно высокая температура Кюри; у редкоземельного металла, если брать гадолиний, тоже немаленькая, а между ними такой «провис». Что касается меди, то здесь ничего неожиданного нет, потому что медь, хотя и относится к 3d-металлам, но в конденсированной фазе никакого магнитного порядка не имеет. Поэтому вполне логично, что

ведет себя как немагнитный металл-разбавитель подсистем атомов редкоземельного элемента. То есть в «медных» интерметаллидах срабатывает уже вышеупомянутый механизм РККИ, где обменное взаимодействие происходит только между спинами электронов 4f-оболочки редкоземельных ионов благодаря косвенному обмену через электроны проводимости.

По-видимому, отчасти эта же ситуация имеет место в системе «никелевых» интерметаллидов, хотя никель здесь несет магнитный момент при определенных сочетаниях атомов Ni и R. В интерметаллидах железа и кобальта с РЗЭ обменное взаимодействие существует как в системе 3d-атомов, так и в системе редкоземельных атомов. Кроме того, как это будет показано ниже, в них существует обменное взаимодействие R–d. Эти три вида взаимодействий в итоге и определяют их магнетизм.

## 12. СПОНТАННАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

Обратимся к рассмотрению величин магнитных моментов в интерметаллидах  $R_m Me_n$ , где  $Me = Fe, Co$ , поскольку именно они представляют наибольший практический интерес. Начнем это рассмотрение с соединений типа редкая земля – кобальт.

На рис. 25 представлены температурные зависимости намагниченности формульной единицы  $M_{fu}$  соединений  $R_2Co_{17}$  для всего диапазона температур существования в них магнитного упорядочения, экспериментально измеренные на монокристаллах этих соединений в направлении их ОЛН.

Напомним, что  $M_{fu}$  в единицах  $\mu_B$  вычисляется по следующей формуле:

$$M_{fu} = \sigma A_{\text{мол}} / N \mu_B, \quad (63)$$

где  $\sigma$  – удельная намагниченность в  $\text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ ;  $A_{\text{мол}}$  – молекулярный вес формульной единицы, взятый в грамм-молях;  $N$  – число Авогадро ( $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ );  $\mu_B$  – магнетон Бора ( $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ Гс}$ ).

Из рис. 25 видно, что зависимости  $M_{fu}(T)$  для соединений кобальта с легкими РЗЭ имеют вейсовский вид, т. е. происходит плавное снижение намагниченности с ростом температуры в низкотемпературной области, переходящее в более резкое уменьшение при подходе к точке Кюри. У соединений с тяжелыми РЗЭ эта зависимость носит ферримагнитный характер, т. е. при повышении температуры намагниченность начинает расти, достигает некоего максимума и потом убывает. Точки Кюри у этих соединений близки по величине. Единственное исключение здесь наблюдается

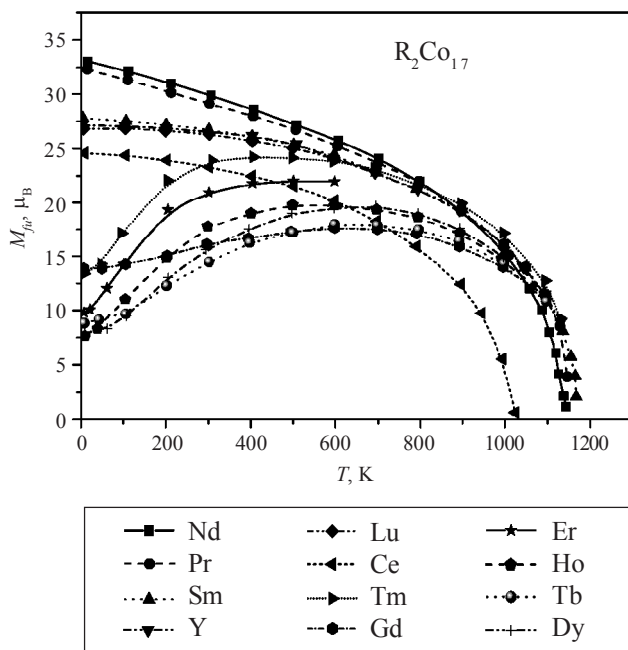


Рис. 25. Температурные зависимости магнитного момента формульной единицы соединений  $R_2Co_{17}$

для  $Ce_2Co_{17}$ : у него точка Кюри заметно ниже. Это, забегая вперед, можно объяснить тем, что на самом деле церий не несет в этих объектах магнитного момента, т. е. у него всего один 4f-электрон и он в соединениях с другими металлами делокализуется, поступая в зону проводимости, при этом магнитный момент цериевого иона зануляется, а «излишний» его 4f-электрон попадает в полосу проводимости, гибридизируется с 3d-электронами кобальта и тем самым снижает как среднюю величину его атомного момента, так и  $E_{ex}$  в подсистеме Co-ионов, что в итоге приводит к снижению температуры Кюри соединения.

Обратимся теперь к рассмотрению величины  $M_{fu}(0)$ . На рис. 26 построены ее значения как функция величины магнитного момента свободного РЗЭ-иона —  $g\mu_B$ .



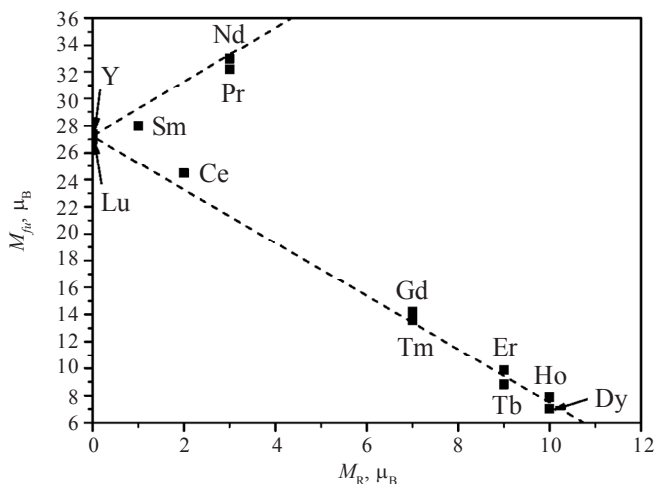


Рис. 26. Зависимость магнитного момента формульной единицы соединений  $R_2Co_{17}$  от величины магнитного момента свободного R-иона по модели Хунда при  $T = 4,2$  К

На этом же графике нанесена сплошной линией гипотетическая зависимость  $M_{fu}(0)$  этих соединений по формуле

$$M_{fu}(0) = 17M_{Co} \pm 2M_R, \quad (64)$$

где  $M_{Co}$  – средний магнитный момент атома кобальта, взятый из величины соединения с немагнитным РЗЭ (иттрий, лутеций), а  $M_R$  – магнитный момент иона РЗЭ, равный  $gJ\mu_B$ .

Знак «плюс» в (64) соответствует  $M_{fu}(0)$  в соединениях с легкими РЗЭ, а «минус» – соединениям с тяжелыми. Магнитный момент ионов кобальта определяется делением  $M_{fu}(0)$  соединения с Y или Lu на число 17, поскольку магнитный момент формульной единицы этих соединений обусловлен целиком атомами кобальта. Формула (64) предполагает неизменность величины  $M_{Co}$  во всем ряду РЗЭ и параллельность в ориентации  $M_R$  и  $M_{Co}$  в соединениях с легкими РЗЭ и антипараллельность с тяжелыми. Хорошо видно, что модельная зависимость (63) прекрасно описывает экспериментальные данные по  $M_{fu}(0)$  в указанном их представлении. Таким

образом, можно утверждать, что соединения с тяжелыми РЗЭ – это типичные ферримагнетики как минимум с двумя магнитными подрешетками, а с легкими – ферромагнетики, где тоже есть как минимум две магнитные подрешетки (редкоземельная и кобальта), но они суммируют свои подрешеточные магнитные моменты в общий магнитный момент.

Экспериментальные точки на рис. 26 – это наши данные, которые были получены в 1970-е гг., и они однозначно показали, что эту систему соединений можно характеризовать относительно простой моделью, за некоторыми, конечно, исключениями. Это относится к соединению с Се.  $M_{fu}(0)$  этого соединения, если помещать его в точку абсцисс, соответствующей магнитному моменту трехвалентного церия, оказывается ниже линии (64). Несколько ниже оказалась  $M_{fu}(0)$  соединения с Sm, хотя это можно отнести к погрешности эксперимента.

$M_{fu}(0)$  соединений с неодимом и празеодимом близки к этой линии, т. е. можно считать, что формула (64) вполне адекватно описывает ситуацию с величинами  $M_{fu}(0)$  в системе  $R_2Co_{17}$ .

Еще можно сказать, что кобальтовая подсистема ионов ведет себя практически автономно (за исключением  $Se_2Co_{17}$ ). Обменное взаимодействие в ней самое большое, и она поляризует отчасти магнитную подсистему ионов редкой земли; они как бы пребывают в обменном поле от ионов кобальта, а сами по себе большого вклада в обменное взаимодействие не привносят, о чем свидетельствует близость величин температур Кюри соединений с магнитными и немагнитными РЗЭ.

Обратимся теперь к интерметаллидам той же стехиометрии, но с железом (рис. 27).

Ситуация здесь по части эксперимента оказалась сложнее, потому что монокристаллов соединений такой стехиометрии с легкими РЗЭ, например, неодимом, празеодимом и самарием, получить до сих пор никому не удалось. В этой связи на рис. 27 представлены величины  $M_{fu}(0)$  соединений только с тяжелыми РЗЭ как функция величины магнитного момента свободного R-иона по модели Хунда.

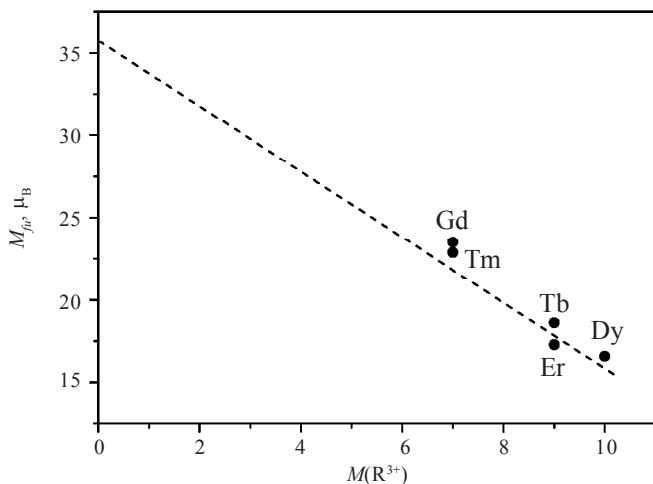


Рис. 27. Экспериментальные данные о магнитном моменте формульной единицы соединений  $R_2Fe_{17}$  в зависимости от величины магнитного момента свободного R-иона по модели Хунда

Исходя из величин их магнитных моментов, можно считать, что это ферримагнетики, имеющие, как и в случае соединений с кобальтом, как минимум две магнитные подрешетки – редкоземельную и железную. По той же аналогии на рис. 27 построена модельная кривая по формуле типа (64), где в качестве  $M_{Fe}$  берется его значение по величине магнитного момента Fe-ионов в соединении  $Y_2Fe_{17}$ . Как видно, и в этих соединениях вышеуказанная модель тоже срывается, хотя с большим «натягом» – экспериментальные значения магнитного момента несколько выше, чем должны быть по этой модели. Однако это не противоречит общей схеме формирования  $M_{fu}(0)$  и в данном случае, если учесть, что в отличие от соединений такой стехиометрии с кобальтом в подсистеме ионов железа обменное взаимодействие не столь велико и соизмеримо с таковым в подсистеме РЗЭ. То есть на нее заметное влияние оказывает магнитная подсистема РЗЭ, усиливая своим обменным полем величину  $M_{Fe}$  против той, что имеет место в  $Y_2Fe_{17}$ . Если встать на эту позицию, то экспериментальные значения магнитных моментов,

которые представлены на рис. 27, вполне описываются в рамках той же модели, что и соединения с кобальтом такой стехиометрии.

Теперь рассмотрим ситуации с величиной  $M_{fu}(0)$  соединений РЗЭ – 3d-элемент других составов, и в частности, довольно близкие к 2–17 тройные соединения  $R_2Fe_{14}B$ . На рис. 28 представлены экспериментальные данные по уже ранее опробованной формуле (64) из двух источников: светлые точки – данные японских магнитологов, темные – нашей лаборатории. Как видно, абсолютные величины  $M_{fu}(0)$  отличаются на 3–5 % (японские выше). Объяснением тому могут быть разные по степени чистоты компоненты, из которых получены интерметаллиды, и возможная неоднородность исследовавшихся монокристаллических образцов. Но как бы там ни было, оба набора результатов более или менее укладываются на модельные зависимости типа (64), когда магнитные моменты подсистем R- и Fe-ионов либо вычитаются, либо складываются. При этом редкоземельный ион имеет магнитный момент, равный  $gJ$  магнетонов Бора, а магнитный момент у 3d-элемента тоже неизменный во всех соединениях и равный таковому в соединении с немагнитным иттрием.

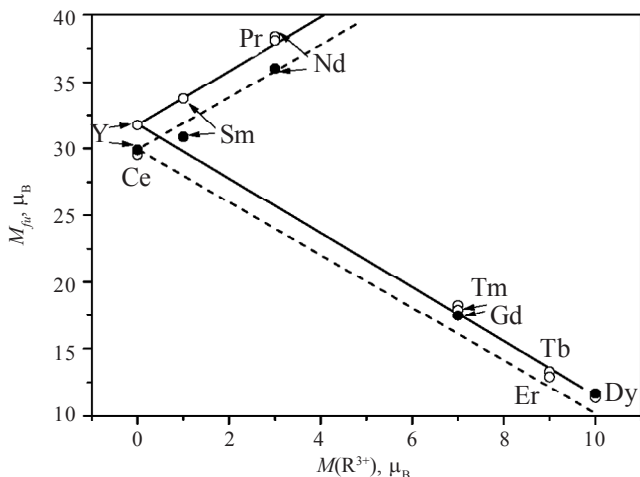


Рис. 28. Экспериментальные данные о магнитном моменте формульной единицы соединений  $R_2Fe_{14}B$  в зависимости от величины магнитного момента свободного R-иона по модели Хунда

Такая модель оправдывается и при описании  $M_{fu}(0)$  интерметаллидов с большей долей РЗЭ. Это хорошо видно из рис. 29 и 30, где представлены сведения о величинах  $M_{fu}(0)$  соединений  $R_2Co_7$  и  $RFe_2$ . Результаты экспериментов взяты из разных источников. В частности, из ранних работ, где в качестве объектов исследований использовались не монокристаллы, а поликристаллические текстурированные образцы.

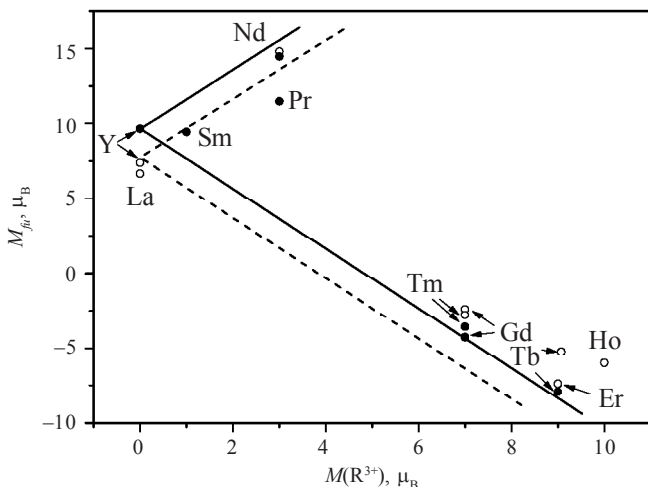


Рис. 29. Экспериментальные данные о магнитном моменте формульной единицы соединений  $R_2Co_7$  в зависимости от величины магнитного момента свободного R-иона по модели Хунда

Хорошо видно, что для одного и того же интерметаллида величины  $M_{fu}(0)$  могут отличаться на 10–20 % и больше. Однако сведения, почерпнутые при изучении монокристаллов, оказываются всегда ближе к модельным зависимостям по формуле типа (64). Это наглядно демонстрирует важность корректного приготовления объекта исследования для достоверного определения такой важной характеристики интерметаллида, как его спонтанная намагниченность при нулевой температуре и, следовательно,  $M_{fu}(0)$ . Ключевым моментом здесь выступает МКА интерметаллида, энергия

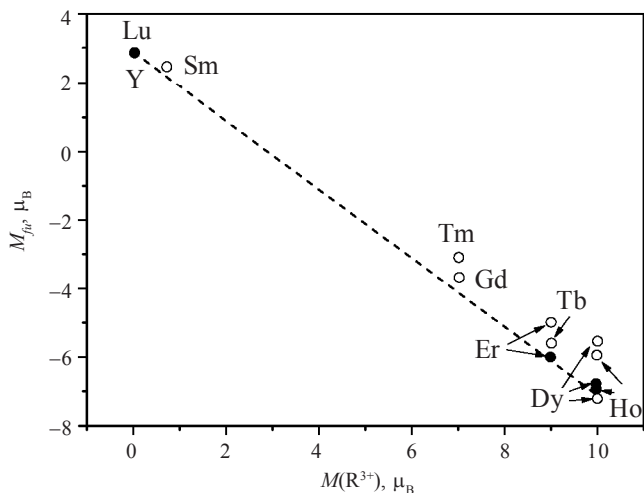


Рис. 30. Экспериментальные данные о магнитном моменте формульной единицы соединений  $RFe_2$  в зависимости от величины магнитного момента свободного R-иона по модели Хунда

которой при низких температурах может быть огромной, что в случае поликристаллических образцов не позволяет достигать их магнитного насыщения даже в весьма сильных магнитных полях. Поэтому только изучение свойств монокристаллов таких объектов в состоянии дать эти сведения.

Теперь более детально рассмотрим ситуацию с  $M_{fu}(0) = f(gJ\mu_B)$  в соединениях  $R_2Co_7$  (рис. 29). Здесь имеются сведения по их величинам для интерметаллидов как с легкими, так и тяжелыми РЗЭ. В случае последних, как видно, вышеописанная модель работает превосходно, если ориентироваться только на результаты, полученные Е. Н. Тарасовым из измерений на монокристаллах в нашей лаборатории (черные точки).

В случае соединений с легкими РЗЭ линия по формуле  $M_{fu}(0) = 2M_R + 7M_{Co}$ , где величина  $M_R$  принимается таковой для свободного трехвалентного иона, а  $M_{Co}$  – равной этой величине в соединении с немагнитным иттрием ( $Y_2Co_7$ ), проходит существенно выше экспериментальных точек. Объяснение этому факту может быть

сделано аналогично тому, что было дано для  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ . Легкие РЗЭ начала ряда имеют малое число 4f-электронов и поэтому легко могут ими «жертвовать», обретая более высокую, чем  $3+$ , валентность. В этом случае величина их магнитного момента либо обнулится, как для случая с цериевым интерметаллидом, либо уменьшится, если это празеодим или неодим.

Кроме того, отданный 4f-электрон, «объединяясь» с 3d-электронами Co, снижает его средний атомный магнитный момент. Именно для такого сценария на рис. 29 приведена пунктирная линия зависимости  $M_{fu}(0) = 2M_R + 7M_{Co}$ , где величина  $M_{Co}$  снижена в том же процентном отношении, что и для соединения  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$  (см. рис. 26). Как видно, в этом случае значения  $M_{fu}(0)$  соединений с Pr и Nd, которые «потеряли» один 4f-электрон, прекрасно укладываются на новую модельную кривую.

Комментировать сведения, представленные на рис. 30, нет необходимости, поскольку «монокристаллические» экспериментальные точки прекрасно укладываются на модельную зависимость типа (64).

Таким образом, проведенное рассмотрение величин  $M_{fu}(0)$  соединений РЗЭ с 3d-элементами, которые имеют высокую величину  $T_C$  и в которых доля 3d-атомов превышает таковую для РЗЭ, показывает, что их магнитную структуру можно вполне адекватно описывать вышерассмотренной простой моделью коллинеарной структуры, где редкоземельный ион в основном ведет себя так, как в свободном состоянии, т. е. имеет магнитный момент, равный  $g\mu_B$ , и сохраняется на этом уровне независимо от типа и количества в интерметаллиде атомов 3d-элемента, а магнитный момент у 3d-элемента близок по величине к таковому в соединении, где РЗЭ-партнер немагнитный (иттрий либо лютеций), но той же стехиометрии. При изменении стехиометрической пропорции с ростом концентрации РЗЭ его величина уменьшается. Это хорошо видно из рис. 31, а, б, где представлены данные о температуре Кюри и средней величине атомного магнитного момента 3d-элемента в интерметаллидах на основе железа, кобальта и никеля с немагнитными РЗЭ – La, Y. Там же приводятся сведения для систем с торием – Th. Хотя торий не относится к разряду 4f-металлов, но по некоторым признакам похож на РЗЭ. По оси абсцисс отложена молярная доля

атомов 3d-элемента. Правый край графика соответствует чистому 3d-металлу, а дальше он разбавляется редкоземельным партнером, формируя интерметаллиды разной стехиометрии.

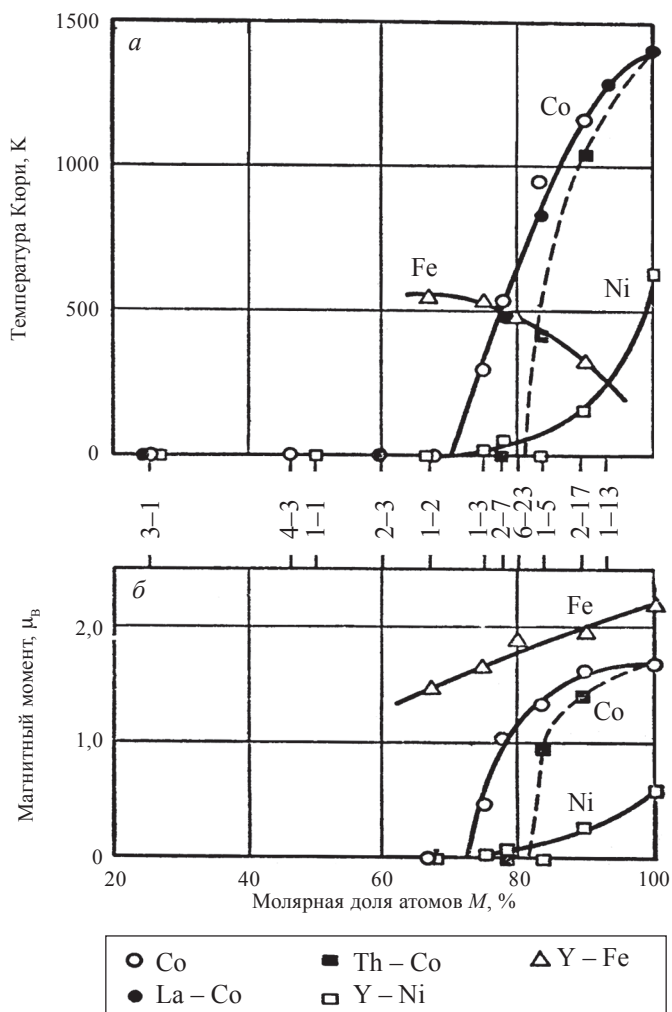


Рис. 31. Зависимости величин температуры Кюри (а) и атомного магнитного момента (б) 3d-элемента в соединениях с немагнитными РЗЭ разной стехиометрии [5]



Про температуру Кюри шел разговор в предыдущем разделе. Для соединений с никелем и кобальтом наблюдается постепенное уменьшение температуры Кюри по мере уменьшения концентрации 3d-ионов, а вот для случая железа все наоборот.

Что касается магнитных моментов 3d-ионов, то их зависимости от содержания РЗЭ качественно похожи: по мере того, как его содержание увеличивается, магнитный момент у 3d-элемента убывает. В случае железа почти линейно и на составе 1 : 2 все обрывается, потому что других интерметаллидов с большим числом РЗЭ в системе РЗЭ – железо нет. В системах с кобальтом эта зависимость выпуклая по форме и при подходе к составу 1 : 3 магнитный момент у ионов кобальта вообще исчезает. То же самое примерно наблюдается в соединениях с никелем, хотя форма этой зависимости имеет вид вогнутой линии.

Во всех случаях магнитные моменты атомов железа, кобальта и никеля меньше, чем в чистых металлах, и существенно меньше, чем для свободных 3d-ионов, где помимо спинового есть еще и орбитальный вклад в магнитный момент. Естественно, встает вопрос, почему  $M_d$  уменьшается по мере того, как содержание РЗЭ увеличивается? Ответ на него может быть получен на основе зонной теории магнетизма. В частности, американский теоретик Б. Шпунар с коллегами произвел расчет зонной структуры интерметаллида  $YCo_5$  – соединения, имеющего базисную структуру типа  $CaCu_5$  для большинства бинарных интерметаллидов (рис. 32).

В этой структуре имеется только два типа неэквивалентных позиций для атомов кобальта: узел 2с и узел 3g, которые формируют «свои» подрешетки и имеют разные по величине значения средних атомных магнитных моментов. Энергетическая зонная структура этих подрешеток и положение в них уровня Ферми согласно этим расчетам показаны на рис. 32. Положение уровня Ферми соответствует нулевой энергии. Сплошные кривые соответствуют плотности состояний 3d-электронов со спином «вверх», штриховые – со спином «вниз». Все состояния ниже уровня Ферми заняты.

Разность между площадями, ограниченными сплошной и штриховой кривыми и уровнем Ферми, определяет величину среднего

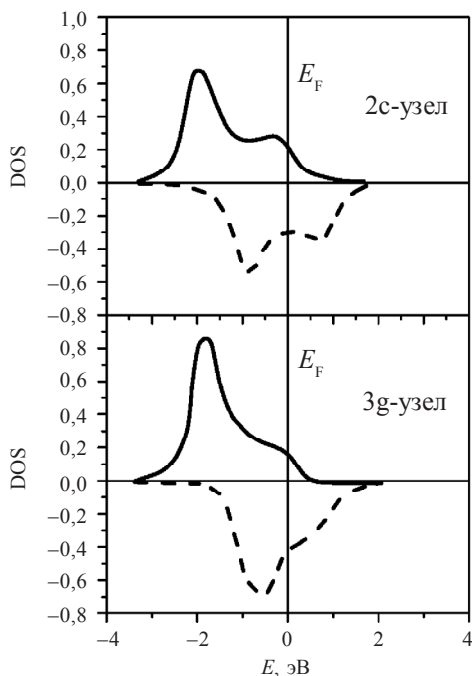


Рис. 32. Качественное представление зонной структуры делокализованных электронов в соединении  $\text{YCo}_5$  [10]

атомного магнитного момента на этих узлах. При «движении» от интерметаллида с большим содержанием 3d-ионов к интерметаллиду с меньшим содержанием число внешних 5d- и 6s-электронов РЗЭ в этих системах будет нарастать. Их гибридизация с 3d-электронами будет вызывать заполнение энергетических зон. Если считать, что представленная на рис. 32 конфигурация плотностей состояний в 3d-зоне и степень ее расщепления на подзоны в целом сохранится (по крайней мере у интерметаллидов, наследующих структурные элементы от  $\text{CaCu}_5$ ), то легко видеть, что это будет приводить к уменьшению величины  $M_d$ , поскольку дополнительные электроны будут «поступать» преимущественно в подзону со спином «вниз». Это, естественно, весьма механистическая картина, которая напоминает наполнение жидкостью сообщающихся сосудов —

ее всегда окажется больше в том сосуде, у которого больше объем. Уровень Ферми при добавлении электронов смещается вправо, а при изъятии – влево.

Таким образом, получается очевидная вещь: чем больше заполнена 3d-зона, тем меньше величина среднего магнитного момента у 3d-ионов. Естественно, что это весьма упрощенная картина. Позднее делались расчеты зонной структуры и для других систем, в частности, для системы со структурой  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , где число позиций у 3d-ионов в три раза больше. Итог оказался аналогичным: чем больше делокализованных электронов, тем меньше величина магнитного момента, приходящегося на 3d-атом. Выражаясь эмоциональным языком, можно сказать, что валентные электроны РЗЭ ведут себя агрессивно по отношению к 3d-электронам 3d-партнера, понижая величину магнитного момента, приходящегося на 3d-ион. Эта ситуация не очень хороша для практики. Хотелось бы, чтобы 3d-ион не менял свой магнитный момент при сплавлении с РЗМ. Это позволило бы иметь магнитные материалы с большей намагниченностью насыщения. К сожалению, природа не позволяет этого достичь.

Дальше обратимся к температурному поведению подсистемы ионов 3d-металлов.

### 13. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ ПОДСИСТЕМ R- И 3d-ИОНОВ В СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

Представление о магнитной структуре соединений РЗЭ на основе железа и кобальта в рамках модели вложенных магнитных подрешеток ставит вопрос о температурных зависимостях намагниченности каждой такой подрешетки, поскольку их знание позволяет производить расчет температурной зависимости намагниченности всего соединения в целом и многокомпонентных систем, с разными сортами входящих в их состав атомов РЗЭ и 3d-элемента.

Температурные зависимости намагниченности подрешетки 3d-элемента можно считать в первом приближении подобными таковым в соединениях с немагнитными РЗЭ и в том случае, если их температура Кюри мало отличается от таковой в соединениях с магнитными РЗЭ. Эта ситуация имеет место в системе интерметаллидов  $R_2Co_{17}$ . Здесь, чтобы установить, как ведут себя намагниченности подрешеток РЗЭ, достаточно из экспериментально установленных температурных зависимостей намагниченности формульной единицы  $-M_{fu}(T)$   $R_2Co_{17}$  вычесть таковую для интерметаллида:  $Y_2Co_{17} - M_{fu}(T)_{Y_2Co_{17}}$ . Отнеся при этом получаемые значения при промежуточных температурах к величине этой разности при нулевой температуре, можно установить вид температурной зависимости подрешеточной намагниченности в относительных единицах  $-m_R(T) = M_R(T)/M_R(0)$  и попробовать дать ей теоретическое описание.

Определенные по такому способу зависимости  $m_R(T)$  для R-подрешеток в соединениях  $R_2Co_{17}$  представлены на рис. 33 (кружки). По форме они выглядят совершенно не похожими на вейсовские,

поскольку имеют большой прогиб «вниз». Учитывая тот факт, что магнитные моменты атомов здесь локализованы на R-узлах решетки и что величины  $T_C$  у всех соединений близки, можно попробовать описать их температурный ход в рамках модели молекулярного поля. При этом считать, что такое поле действует только со стороны подрешетки 3d-элемента, а вклад в него от обменного взаимодействия внутри R-подрешетки пренебрежимо мал и его можно не учитывать. В рамках такого допущения температурная зависимость  $m_R(T)$  будет описываться функцией Бриллюэна:

$$m_R(T) = B_J(x) = \left( \frac{(2J+1)}{2J} \right) \cdot \operatorname{cth} \left[ \frac{(2J+1) \cdot x}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \cdot \operatorname{cth} \left[ \frac{x}{2J} \right], \quad (65)$$

где  $x = \frac{E_{ex}}{kT} = \frac{H_m g J \mu_B}{kT}$ ,  $H_m$  – молекулярное поле.

При таком подходе величина  $H_m$  будет пропорциональна намагниченности подрешетки 3d-элемента. В итоге для  $E_{ex}$  получаем:

$$E_{ex} = \xi_0 \cdot m_d(T), \quad (66)$$

где  $m_d(T)$  – относительная намагниченность подсистемы ионов 3d-элемента при температуре  $T$ ;  $\xi_0$  – энергетический параметр, характеризующий величину обменного взаимодействия 4f-электронной оболочки РЗЭ с окружающими 3d-ионами при нулевой температуре.

Теоретические зависимости  $m_R(T)$ , построенные по формуле (65), показаны на рис. 33 сплошными линиями. Можно видеть, что для случая гадолиниевой подрешетки такое описание просто идеальное. Для соединений с Tb, Dy и Ho при должном подборе параметра  $\xi_0$  получается тоже неплохое совпадение хода теоретической зависимости по экспериментальным точкам  $m_R(T)$ . Однако для R-подрешеток конца ряда РЗМ эти функциональные зависимости явно не совпадают. Отсюда становится ясно, что недостаточно учитывать только фактор  $m_d(T)$  в молекулярном поле и необходимо включить в аргумент  $X$  функции Бриллюэна еще и фактор МКА в подрешетке РЗЭ. Последнее можно сделать введением дополнительного

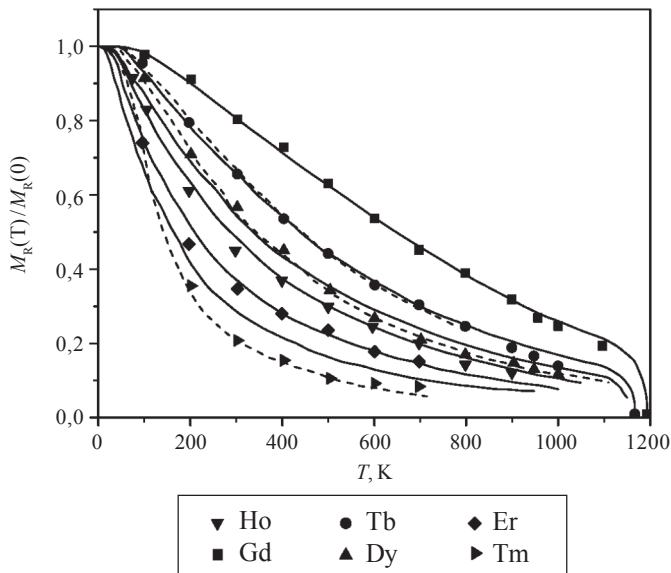


Рис. 33. Определенные из эксперимента температурные зависимости относительной намагниченности подрешеток РЗЭ в соединениях  $R_2Co_{17}$  (точки) и их описание в приближении изотропного молекулярного поля (сплошные линии) и анизотропного молекулярного поля (пунктирные линии)

вклада  $B(T)$  в результирующее молекулярное поле, который пропорционален полю МКА в этих подрешетках. Если пренебречь константами МКА более высокого, чем  $K_1$ , порядка, то его можно записать так:  $B(T) \sim H_{\text{аниз}} = 2K_1(T)/M_R(T)$ . Учитывая факт пропорциональности  $K_1(T)$  при низких температурах кубу относительной намагниченности, окончательное выражение для  $B(T)$  можно записать:

$$B(T) = B_0[m_R(T)]^2, \quad (67)$$

где  $B_0$  – энергетический вклад от МКА при нулевой температуре.

В итоге для величины энергии  $E_{ex}$  в аргументе  $X$  функции Бриллюэна имеем:

$$E_{ex}^{\text{аниз}} = \xi_0 m_d(T) + B_0 [m_R(T)]^2. \quad (68)$$

В этом варианте молекулярное поле будем называть анизотропным. Подставляем (68) в аргумент  $X$  функции Бриллюэна (в этом случае она становится трансцендентной функцией, поскольку  $m_R(T)$  входит в ее аргумент) и варьированием наряду с величиной  $\xi_0$  и параметром МКА  $B_0$  получаем теоретические зависимости по (65), прекрасно описавшие эксперимент (штриховые линии на рис. 33).

Температурное поведение намагниченности подсистемы редкоземельных ионов в соединениях такого типа хорошо описывается функцией Бриллюэна, если при этом учитывать еще и наличие МКА в подсистеме редкоземельных ионов.

Этот подход, как выяснилось, оказался эффективным при описании экспериментальных данных по  $m_R(T)$  и для соединений другой стехиометрии, включая РЗЭ-железо. Примеры такого описания показаны на рис. 34–36.

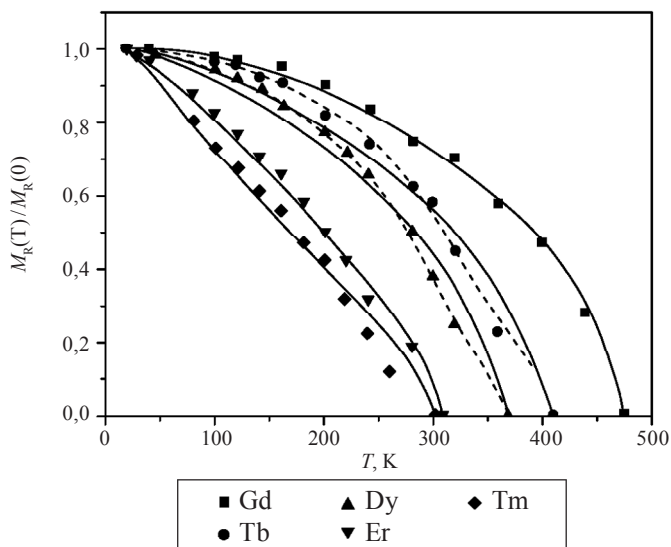


Рис. 34. Определенные из эксперимента температурные зависимости относительной намагниченности подрешеток РЗЭ в соединениях  $R_2Fe_{17}$  (точки) и их описание в приближении изотропного молекулярного поля (сплошные линии) и анизотропного молекулярного поля (штриховые линии)

Для описания соотношением (65) температурных зависимостей намагниченности подрешеток гадолиниевых ионов во всех соединениях можно пренебрегать наличием анизотропии, тогда как у подрешеток РЗЭ с неравным нулю орбитальным моментом (Tb, Dy, Ho, Er, Tm) ее приходится учитывать. Вопрос о типе МКА этих соединений и ее энергетических характеристиках будет рассмотрен ниже.

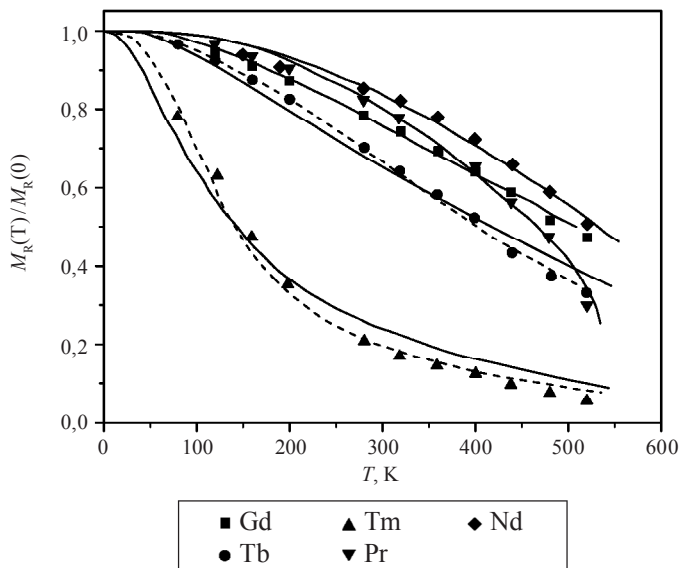


Рис. 35. Определенные из эксперимента температурные зависимости относительной намагниченности подрешеток РЗЭ в соединениях  $R_2Co_7$  (точки) и их описание в приближении изотропного молекулярного поля (сплошные линии) и анизотропного молекулярного поля (пунктирные линии)

Найденные при описании экспериментальных данных по  $m_r(T)$  значения параметра  $\xi_0$  позволяют рассчитать величину эффективного обменного интеграла  $I_{\text{eff}}$ , обуславливающего магнитное упорядочение в системе ионов редкой земли.



Сначала дадим оценку средней величины обменного интеграла  $I_{dd}$ , характеризующего энергию обменного взаимодействия между парой 3d-ионов. Расчет его величины может быть произведен по известной формуле, связывающей температуру Кюри магнетика  $T_C$  с количеством атомов в ближайшем окружении  $z_d$ , их спином  $s$ , обменным интегралом  $I_{dd}$ :

$$T_C = 2 \cdot z_d \cdot I_{dd} \cdot s(s+1)/3k, \quad (69)$$

где  $k$  – константа Больцмана. Значение  $T_C$ , естественно, следует брать у интерметаллидов с немагнитными РЗЭ, т. е. с La, Ce, Lu, Y.

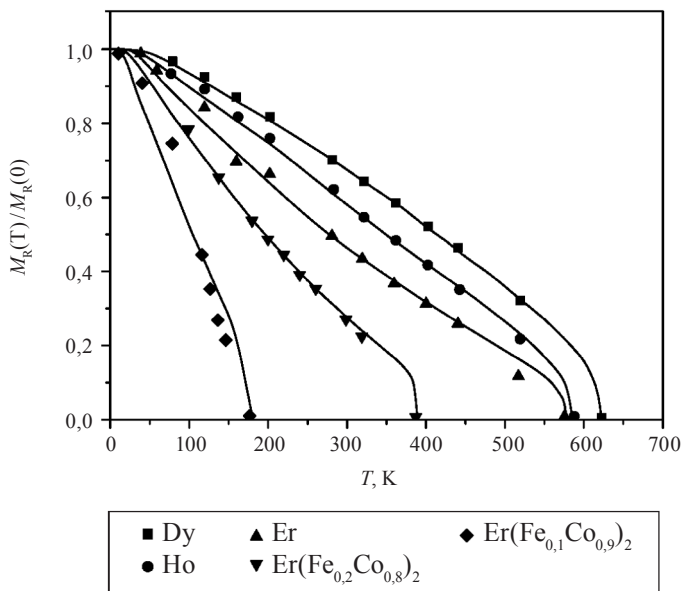


Рис. 36. Определенные из эксперимента температурные зависимости относительной намагниченности подрешеток РЗЭ в соединениях  $RFe_2$  (точки) и их описание в приближении изотропного молекулярного поля

Среднюю величину интеграла обменного взаимодействия между парой ионов РЗЭ и 3d-элемента  $I_{fd}$  можно рассчитать, используя представление Гейзенберга для обменной энергии между локализованными спинами пары ионов:

$$E_{ex} = 2 \cdot I_{fd} z_{fd} \cdot S_R s_d, \quad (70)$$

где  $z_{fd}$  – число ближайших к R-иону 3d-ионов;  $S_R$  и  $s_d$  – их спины. С другой стороны, согласно (66) при  $T = 0$  для энергии обменного взаимодействия имеем  $E_{ex} = \xi_0 k$ , где  $k$  – константа Больцмана.

Полученные значения  $I_{dd}$  и  $I_{fd}$  в выше рассмотренных интерметаллидах представлены в табл. 20 и 21.

Т а б л и ц а 20

**Сведения о параметрах обменных взаимодействий  
в подсистемах ионов кобальта и железа  
в интерметаллидах с РЗЭ**

Соединение	$T_c$ , К	$Z_{dd}$	Средний спин	$I_{dd}$ , К	$r_{dd}$ , нм
$Y_2Co_{17}$	1 182	10,35	0,81	119,0	0,2562
$Lu_2Co_{17}$	1 135	10,35	0,795	115,3	0,2546
$Ce_2Co_{17}$	1 020	10,35	0,725	118,2	0,2568
$YCo_5$	980	8,40	0,830	115,2	0,2511
$Y_2Co_7$	633	8,57	0,685	96,0	0,2519
$Y_2Fe_{17}$	327	10,35	1,05	22,0	0,2603
$Y_2Fe_{14}B$	573	9,50	1,055	41,7	0,2564
$YFe_{11}Ti$	535	8,0	0,890	82,3	0,2618
$LuFe_{11}Ti$	490	8,0	0,865	78,6	0,2604
$LuFe_2$	581	6,0	0,725	116,0	0,2603

**Сведения о параметрах  
межподрешеточных обменных взаимодействий  
в интерметаллидах РЗЭ с кобальтом и железом**

Соединение	$Z_{fd}$	$\xi_0, K$	$N_e$	$R_{fd}, nm$	$I_{fd}, K$
$Pr_2Co_{17}$	19	420	9,35	0,3049	-13,8
$Nd_2Co_{17}$	19	470		0,3045	-10,3
$Sm_2Co_{17}$	19	680		0,3036	-8,9
$Gd_2Co_{17}$	19	960		0,3033	-9,0
$Tb_2Co_{17}$	19	620		0,3029	-7,3
$Dy_2Co_{17}$	19	470		0,3026	-6,9
$Ho_2Co_{17}$	19	432		0,3022	-7,1
$Er_2Co_{17}$	19	313		0,3017	-6,9
$Tm_2Co_{17}$	19	157		0,3015	-5,2
$GdCo_5$	18	1034	9,60	0,3079	-9,9
$Pr_2Co_7$	16	956	9,86	0,3164	-43,6
$Nd_2Co_7$	16	1248		0,3161	-37,9
$Gd_2Co_7$	16	867		0,3133	-11,3
$Tb_2Co_7$	16	735		0,3128	-11,2
$Tm_2Co_7$	16	216		0,3103	-9,9
$Gd_2Fe_{17}$	19	909	8,35	0,3078	-6,5
$Tb_2Fe_{17}$	19	759		0,3078	-6,3
$Dy_2Fe_{17}$	19	686	8,35	0,3074	-6,9
$Er_2Fe_{17}$	19	400	8,35	0,3074	-6,9
$Tm_2Fe_{17}$	19	288		0,3061	-7,2
$GdFe_2$	12	1 100	9,5	0,3058	-18,1

Соединение	$Z_{\text{dd}}$	$\xi_0$ , К	$N_e$	$R_{\text{dd}}$ , нм	$I_{\text{dd}}$ , К
DyFe <sub>2</sub>	12	813	8,5	0,3039	–18,7
HoFe <sub>2</sub>	12	653		0,3030	–18,8
ErFe <sub>2</sub>	12	470		0,3018	–18,0
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	18	1 095		0,3155	–8,2
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	18	940		0,3147	–8,3
Dy <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	18	780		0,3147	–8,2
Ho <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	18	625		0,3145	–8,2
Er <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	18	430	8,64	0,3139	–7,6
Tm <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	18	310		0,3137	–8,2
GdFe <sub>11</sub> Ti	18	1 000		0,3170	–8,0
DyFe <sub>11</sub> Ti	18	700		0,3166	–7,9
HoFe <sub>11</sub> Ti	18	450		0,3160	–6,3
ErFe <sub>11</sub> Ti	18	300		0,3153	–5,6

Рассмотрим содержимое этих таблиц. В табл. 20 фигурируют интерметаллиды разных стехиометрий: 2–17, 1–5, 2–7, 2–14–1 с разными температурами Кюри. Число  $Z_{\text{dd}}$  – среднее число атомов в ближайшем окружении рассматриваемого атома, в данном случае 3d-элемента. Когда число его атомов в соединении большое, то  $Z_{\text{dd}}$  также большое – 10,35 для стехиометрии 2–17. Меньше всего  $Z_{\text{dd}}$  в LuFe<sub>2</sub> – 6,0.  $I_{\text{dd}}$  – средняя величина обменного интеграла, характеризующая силу обменной связи между спинами пары атомов, вычисленная на основе формулы (69).

Величину спина приходится брать, исходя из средних значений магнитного момента, т. е. «закрывать глаза» на тот факт, что магнетизм 3d-ионов зонный. В рамках взятого подхода считаем, что магнитные моменты локализованы на атомах и что в их величине

отсутствует орбитальный вклад ( $g$ -фактор = 2). Значение среднего спинового числа получается дробным и некратным  $1/2$ , что вполне естественно было ожидать. Самые большие значения  $I_{dd}$ , как видно, найдены для пар кобальтовых ионов в соединениях 2–17 – около 120 К. Чуть ниже – 115 К в  $YCo_5$ . В соединениях с кобальтом стехиометрии 2–7 они на 15 % меньше – около 100 К. Самая низкая величина обменного интеграла в соединении  $Y_2Fe_{17}$  – всего лишь 22 К, что является производной от низкой величины  $T_C$  этого соединения. В  $LuFe_2$  его значение на уровне кобальтовых – 116 К.

Получается так, что результаты вычислений  $I_{dd}$  для кобальтовых соединений коррелируют с величиной  $T_C$  этих соединений, а в соединениях с железом этой корреляции не просматривается. В последней колонке фигурирует цифра, характеризующая среднюю величину межатомных расстояний  $r_{dd}$ , определенную по данным о параметрах решетки и структуре элементарной ячейки. Опять же между этой цифрой и величиной  $I_{dd}$  явной корреляции не видно. Тем не менее принято считать, что низкие значения  $I_{dd}$  в соединениях, богатых железом, обусловлены малостью межатомных расстояний между атомами только в некоторых узлах. В частности, наименьшим является расстояние между атомами «гантели» в структуре  $Th_2Ni_{17}$  – менее 0,22 нм, которую имеет соединение  $Y_2Fe_{17}$ . При таком расстоянии, согласно теории прямого обмена, обменное взаимодействие стремится выстроить магнитные моменты антипараллельно, т. е. знак обменного интеграла для этой пары – отрицательный (так называемая «фрустрированная» связь). В других же парах его знак положительный. Таким образом, «гантель» значительно понижает общую обменную энергию в системе Fe-ионов и тем самым обуславливает самые низкие величины  $T_C$  в интерметаллидах такого типа.

В табл. 21 представлены сведения о параметрах междоузельных обменных взаимодействий в интерметаллидах тех же стехиометрий, что и в табл. 20. Но в ней сделан акцент на специфику ближайших окружений РЗЭ 3d-ионами, т. е. приводится их число  $Z_{fd}$ , среднее расстояние между парами ионов R и 3d –  $R_{fd}$ , параметр обменного взаимодействия  $\xi_0$ , средняя концентрация делока-

лизированных электронов на атом РЗЭ. В последней колонке приведены значения интеграла  $I_{fd}$ . В табл. 21 представлены сведения для более чем 30 соединений разных стехиометрий. Видно, что для каждой стехиометрической группы наблюдаются разные тенденции в изменении величины  $I_{fd}$  в ряду РЗЭ. Для соединений с кобальтом чем больше порядковый номер РЗЭ, образующего интерметаллид, тем меньше по модулю величина  $I_{fd}$ . В соединениях на основе железа его величина в группах 2–17, 1–2, 2–14–1 практически не меняется при таком «движении» и только в системе 1–12 проявляет тенденцию к спаду. А в целом здесь цифра для  $I_{fd}$  примерно в 10 раз меньше, чем таковая в парах 3d-ионов и отрицательная по знаку. Знак «минус» говорит о том, что спиновые моменты у 4f-иона и у 3d-иона ориентируются антипараллельно друг другу во всех этих соединениях.

Такая схема формирования магнитной структуры интерметаллида как раз и приводит к тому, что в соединениях с легкими РЗЭ атомные магнитные моменты подрешеток 4f- и 3d-ионов ориентируются параллельно друг другу, а с тяжелыми – антипараллельно. В итоге в тех соединениях, где партнером выступает тяжелый РЗЭ, реализуются относительно низкие значения намагниченности всего соединения, хотя магнитные моменты РЗЭ в них самые большие. Ситуация эта, конечно, довольно грустная, потому что в них не используется весь потенциал общей ионной подсистемы по намагниченности. Для практического применения таких интерметаллидов очень бы хотелось, чтобы знак этого интеграла был положительным. Увы, но Природа распорядилась по-своему.

Вместе с тем теоретические расчеты показывают, что для того, чтобы знак  $I_{fd}$  стал положительным, надо существенно изменить в сторону увеличения межатомное расстояние  $R_{fd}$ . Однако это противоречит характеру изменения величины интеграла в системах с кобальтом, где он по модулю больше в соединениях с легкими РЗЭ, у которых в силу эффекта лантаноидного сжатия параметры решетки больше таковых у соединений с тяжелыми. Если отталкиваться от этих данных, то, наоборот, рост  $R_{fd}$  должен увеличивать модуль  $I_{fd}$  и тем самым усиливать антипараллельную связь между спинами R- и 3d-ионов.

Попытки «развести» эти атомы посредством введения третьих элементов или сблизить между собой путем наложения внешнего давления с целью изменения знака  $I_{fd}$  предпринимались неоднократно учеными в разных лабораториях мира, но пока не увенчались успехом. Несмотря на неудачи, попытки продолжаются до сих пор. Выгоду от такого «слома» в ориентации магнитных моментов подрешеток можно проиллюстрировать на примере интерметаллида  $Tb_2Fe_{14}B$ . Данное соединение имеет высокую температуру Кюри и большую МКА одноосного типа. Но его намагниченность из-за антипараллельной ориентации магнитных моментов тербия и железа невелика;  $B_s$  при комнатной температуре порядка 6 кГс. «Запараллеливание» магнитных моментов могло бы дать  $B_s$  около 25 кГс, а магнитотвердый материал с  $(BH)_{max}$  примерно 150 МГсЭ! Напомним, что лучшие на сегодня магнитотвердые материалы на основе соединения  $Nd_2Fe_{14}B$  имеют в три раза меньшее значение  $(BH)_{max} \approx 50$  МГсЭ.

Рассмотрим теперь, какими математическими формулами на базе физических представлений можно описать температурную зависимость намагниченности подрешеток железа и кобальта в рассматриваемых интерметаллидах. На рис. 37 таковые представлены в относительных единицах для пяти соединений:  $Y_2Co_{17}$ ,  $Ce_2Co_{17}$ ,  $Y_2Co_7$ ,  $Y_2Fe_{17}$ ,  $LuFe_2$ . Это все сделано с целью их более легкого сравнения, поскольку абсолютные значения намагниченности и температуры Кюри у них разные. Точки – экспериментальные результаты, а линии, которые по ним проведены, – бриллюэновские зависимости по типу (65), которые, конечно, было не совсем правомерно помещать, поскольку, как это было показано в разделе 12, величина магнитного момента у 3d-ионов в этих соединениях интерпретируется в рамках зонной модели магнетизма.

Как уже отмечалось выше, бриллюэновская кривая – это зависимость, описывающая системы с локализованными моментами. В данном случае возникает еще проблема выбора величины квантового числа  $J$ . Конечно, его можно определять по величине атомного магнитного момента, путем деления его значения на  $g$ -фактор, т. е. так, как это делалось при установлении величин обменных

интегралов  $I_{dd}$ . Величины квантовых чисел получаются при этом некратными  $1/2$ , что принципиально противоречит квантово-механическим представлениям о микромире. Тем не менее здесь приведены такие зависимости для  $I = 1,0$  и  $1,5$ . Видно, что теоретические кривые в большинстве случаев плохо описывают эксперимент. Лучше всего это получилось для соединения  $Y_2Co_{17}$ , когда взято  $J = 1,5$ . Однако такая величина квантового числа соответствует магнитному моменту иона  $Co$  в  $3 \mu_B$ , тогда как его средний атомный момент равен  $1,6 \mu_B$ . Поэтому, конечно, встал вопрос: как вообще можно физически непротиворечиво описать температурное поведение намагниченности в  $3d$ -подсистеме. Для этого были опробованы разные модели. Самая простая модель – модель спиновых волн, по которой намагниченность уменьшается пропорционально температуре в степени  $3/2$  (закон Блоха или закон  $T^{3/2}$ ):

$$m(T) = 1 - AT^{3/2}. \quad (71)$$

Следующая зависимость тоже закон Блоха, но с экспонентой, т. е. с учетом наличия энергетической щели в системе прецессирующих магнитных моментов. Дальше – формула Дайсона, где фигурируют слагаемые со степенями температуры не только  $3/2$ , но и  $5/2$ , и  $7/2$ :

$$m(T) = 1 - AT^{3/2} - BT^{5/2} - CT^{7/2} - DT^4. \quad (72)$$

Наконец, последняя зависимость – закон Стонера:

$$m(T) = \frac{M(T)}{M(0)} = (1 - AT^2)^{0,5}, \quad (73)$$

где  $A = 1/(T_C)^2$ .  $T_C$  в этой формуле имеет смысл температуры Кюри.

Как проходят по экспериментальным точкам эти четыре теоретические кривые, показано в увеличенном масштабе на рис. 37, б. В каждом случае была сделана попытка подобрать фигурирующие в аналитических формулах коэффициенты по методу наименьших квадратов, рассматривая десять экспериментальных точек. В итоге было установлено, что наилучшим образом эти данные описываются стонеровским законом.



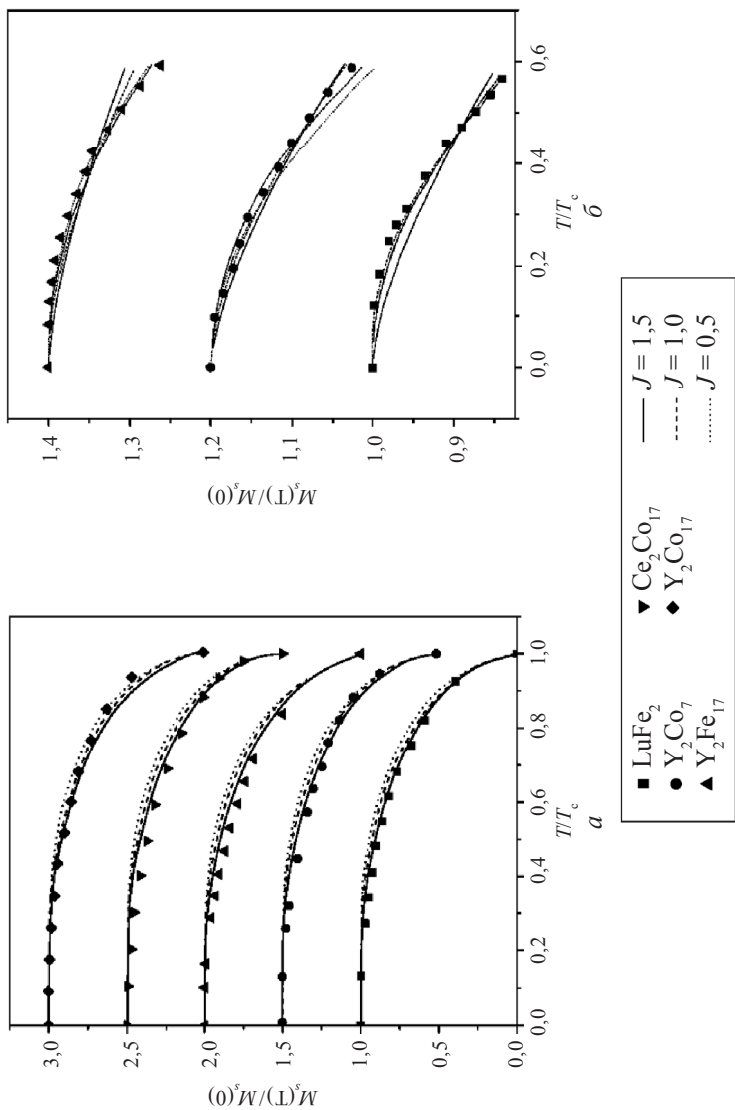


Рис. 37. Температурные зависимости намагниченности под решеток 3d-ионов (а, б) в соединениях с немагнитными РЗЭ разной стехиометрии в относительных единицах:

точки — эксперимент, линии — расчетные кривые на основе разных модельных представлений

Сравнение всех этих теоретических формул, описывающих ход  $m(T)$  в интерметаллиде  $Y_2(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{14}B$ , показано на рис. 38. По оси абсцисс приводится абсолютная температура.

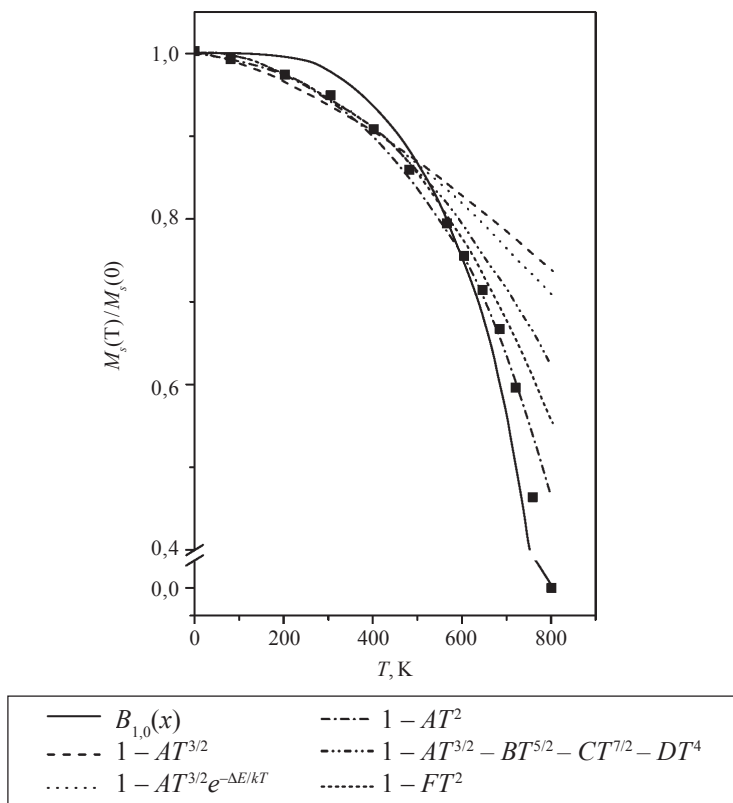


Рис. 38. Экспериментально установленная температурная зависимость намагниченности соединения  $Y_2(Fe_{0,7}Co_{0,3})_{14}B$  (точки; измерено на монокристалле) и наилучшие варианты ее описания теоретическими соотношениями, базирующимися на разных физических моделях

Как видно, и для такого многокомпонентного интерметаллида наилучшее описание экспериментальной зависимости дает соотношение Стонера (73).

Этот закон выведен именно для подсистемы делокализованных электронов, т. е. для случая зонного магнетизма в системе атомов магнетика. На основании этих данных, а также того, что значение магнитных моментов у 3d-ионов гораздо меньше, чем таковые для свободных 3d-ионов, и даже меньше, чем в чистых металлах, можно уверенно утверждать, что магнетизм этой подсистемы зонный – магнитный момент как бы «размазан» по подсистеме 3d-ионов. Однако и модель локализованных моментов не следует списывать в «отвал».

Нейтроннографические данные о магнитной структуре этих соединений превосходно интерпретируются на основе представлений о локализации магнитных моментов на узлах кристаллической решетки. С таким дуализмом квантовая механика в принципе мирится. Квантовый объект может вести себя как частица с массой покоя и как волна. Здесь мы сталкиваемся с подобной ситуацией, когда магнитное поведение 3d-металла можно описывать как систему локализованных моментов и как систему делокализованных и образующих энергетические зоны с заполненными состояниями по энергии ниже уровня Ферми. В этом представлении изменение электронной концентрации смещает уровень Ферми и, следовательно, изменяет заполнение 3d-зоны, расщепленной на подзоны со спином «вверх» и со спином «вниз». Этим объясняется изменение величины среднего магнитного момента, приходящегося на 3d-ион в соединениях разной стехиометрии.

В заключение еще раз укажем на тот факт, что *спины РЗЭ и 3d-ионов во всех экспериментально полученных интерметаллидах антипараллельны*. Физики-теоретики не видят принципиальных причин запрета на их параллельность. Как уже говорилось выше, долгое время пытались синтезировать такой объект путем внедрения атомов легких элементов в уже сформировавшиеся структуры (водород, азот, углерод), создавали слоистые пленочные системы (слой редкоземельный/слой 3d-элемента), но нигде, к сожалению, не получилось так, чтобы спины этих ионов стали параллельны.

Тем не менее поиск возможностей синтезировать такие системы ведется и по сей день. Движущей силой тому служит как стрем-

ление создавать более совершенные магнитные материалы, так и чисто психологический фактор. Нынешние магнитологи оказались в долгу перед историей, поскольку весь прошлый век величина  $(BH)_{\max}$  у магнитотвердых материалов каждые 10–12 лет удваивалась. В 1980-е гг. вышли на уровень  $(BH)_{\max} = 50 \text{ МГсЭ}$  благодаря открытию интерметаллида  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . С тех пор прошло уже 30 лет и, к сожалению, пока никакого реального магнитотвердого материала с  $(BH)_{\max} \approx 100 \text{ МГсЭ}$  не появилось (достижение профессора Н. В. Баранова не в счет, поскольку такое значение реализовано в области гелиевых температур). И встает философский вопрос: мы уже достигли предела по этой характеристике или все-таки еще есть возможность подтвердить эту тенденцию? Один из гипотетических вариантов – «повернуть» в соединениях РЗЭ с железом магнитный момент у тяжелой земли в то же направление, что у магнитных моментов железа. Что бы при этом удалось получить, уже рассматривалось выше, на примере соединения  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

## 14. МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

В предыдущем разделе при анализе температурных зависимостей намагниченности подрешетки РЗЭ было отмечено, что для их удовлетворительного теоретического описания необходимо учитывать факт существования в них значительной по энергии магнитокристаллической анизотропии (МКА). Настоящий раздел будет специально посвящен этому вопросу.

Исторически получилось так, что необычно высокая МКА в интерметаллидах РЗЭ – 3d-элемент при комнатной температуре была впервые зарегистрирована в 1966 г. американскими учеными Д. Хоффером и К. Стрнатом в соединении  $\text{YCo}_5$ . Поле анизотропии  $H_a$  оценивалось в 140 кЭ. До этого события самая большая величина  $H_a$  наблюдалась у металлического кобальта – 16 кЭ. Вслед за этим интерметаллидом сразу же была получена вся серия соединений стехиометрии  $\text{RCo}_5$ . В  $\text{SmCo}_5$  была зарегистрирована еще большая МКА с  $H_a = 290$  кЭ. Эта цифра  $H_a$  была определена из измерений на текстурованных порошковых образцах, поскольку в то время еще не умели получать монокристаллические образцы такого типа интерметаллидов. Чуть позднее, в начале 1970-х гг., работая с монокристаллами, наши соотечественники и земляки из Института физики металлов – профессор А. С. Ермоленко и доктор А. В. Королев – уточнили величины  $H_a$  для  $\text{RCo}_5$ . Оказалось, что в  $\text{SmCo}_5$  при комнатной температуре величина  $H_a$  может достигать значения в 440 кЭ, т. е. почти полмиллиона эрстед, что практически совпадает с таковой для монокристалла тербия при очень низких температурах.

Приготовленные в порошкообразном состоянии, такие материалы обладали и рекордными величинами коэрцитивной силы  $H_c \approx 15\text{--}20$  кЭ, что номинировало их благодаря еще и высокой намагниченности насыщения в разряд самых перспективных материалов для высокоэнергоемких постоянных магнитов. Первые постоянные магниты, полученные простым холодным компактированием текстурированных порошков, имели  $(BH)_{\max} \approx 10\text{--}12$  МГсЭ. Через три года американский металлург Дилип Дасс нашел способ спекания порошка  $\text{SmCo}_5$  без потери коэрцитивной силы и получил магнит с  $(BH)_{\max} \approx 20$  МГсЭ. Это был мировой рекорд по магнитной энергоемкости, поскольку лучшие постоянные магниты из сплава альнико ( $\text{Al} - \text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$ ), имели величину  $(BH)_{\max} = 10\text{--}12$  МГсЭ. Вот какие события за очень короткое время произошли благодаря открытию Хоффера и Стрната.

Сведения о МКА многих интерметаллидов продолжительное время носили оценочный характер, поскольку не удавалось вырастить их монокристаллов. В принципе эта ситуация сохраняется в определенной мере и до сих пор.

Энергию МКА, как это было рассмотрено в разделе 5, принято характеризовать константами или коэффициентами магнитокристаллической анизотропии, которые экспериментально определяются при измерениях кривых намагничивания монокристаллических образцов в направлении главных кристаллографических осей. На рис. 39 представлены экспериментальные кривые намагничивания монокристаллов некоторых соединений типа  $\text{R}_3\text{Э} - 3\text{d}$ -элемент в разных кристаллографических направлениях. Они могут быть разные по форме, и из них надо уметь извлекать достоверные сведения о типе МКА, константах или коэффициентах МКА, что собственно и делалось в течение всего последующего времени начиная с 1970-х гг. и вплоть до сегодняшнего дня, поскольку поиск новых композиций интерметаллидов постоянно продолжается.

Обобщение накопленных сведений позволяет выделить шесть типов МКА, реализующихся в этих материалах (помимо соединений с кубической решеткой): привычные (ОЛН –  $c$ , ОЛН –  $a$ , ОЛН –  $b$ )

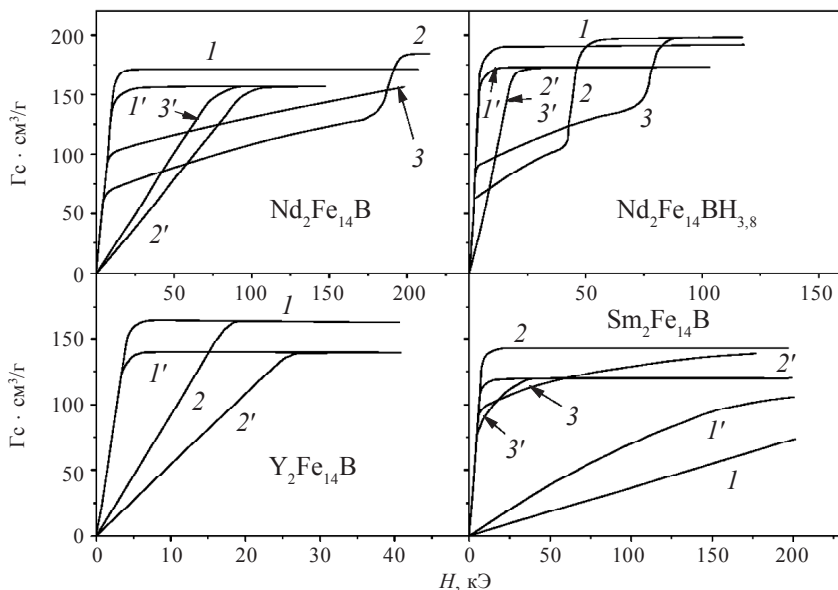


Рис. 39. Кривые намагничивания монокристаллов соединений  $R_2Fe_{14}B$  в направлении главных кристаллографических осей:

$1 - [001]$ ;  $2 - [110]$ ;  $3 - [100]$  при  $T = 4,2$  К и 300 К (цифры со штрихом)

и относительно экзотические (конус осей легкого намагничивания, 6 осей легкого намагничивания – ОЛН «выходит» из базисной плоскости в обе стороны, но ее проекция совпадает с осью  $a$  или  $b$ , наиболее экзотический тип анизотропии – осциллирующая анизотропия, похожая на анизотропию 6 ОЛН, но каждая ось отклоняется в одну или другую сторону от базисной плоскости). В табл. 22 представлены сведения о типе МКА и величинах констант МКА только тех соединений, образцы которых были получены в монокристаллическом состоянии.

Анализ этих данных позволяет выявить две глобальные закономерности:

а) в сериях соединений одинаковой стехиометрии интерметаллиды с немагнитным иттрием и гадолинием имеют более простые типы МКА и меньшие величины констант;

Сведения о типе МКА, константах МКА и индукции насыщения соединений РЗЭ – 3d-элемент при температурах 4,2 и 300 К, полученных из измерений на монокристаллах

Соединение	$T = 4,2 \text{ К}$				$T = 300 \text{ К}$			
	ОЛН	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>	$K_2$ , эрг/см <sup>3</sup>	$B_3$ , кГс	ОЛН	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>	$K_2$ , эрг/см <sup>3</sup>	$B_3$ , кГс
$\text{YCo}_5$	c-ось	$6,5 \cdot 10^7$	$\sim 0$	10,9	c-ось	$5,5 \cdot 10^7$	$\sim 0$	10,6
$\text{CeCo}_5$	c-ось	$5,5 \cdot 10^7$			c-ось	$6,4 \cdot 10^7$	–	7,7
$\text{PrCo}_5$	a-ось	$-7 \cdot 10^7$	$18 \cdot 10^7$		c-ось	$8,1 \cdot 10^7$	–	12,0
$\text{NdCo}_5$	b-ось	$-40 \cdot 10^7$	$19 \cdot 10^7$		c-ось	$0,2 \cdot 10^7$	–	12,2
$\text{SmCo}_5$	c-ось	$14 \cdot 10^7$	$\sim 0$		c-ось	$11 \cdot 10^7$	–	11,4
$\text{Y}_2\text{Co}_{17}$	Базисная плоскость	$-5,6 \cdot 10^6$	–	12,9	Базисная плоскость	$-4,3 \cdot 10^6$	$0,3 \cdot 10^6$	12,7
$\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$	$6\angle$ к базисной плоскости	$-15,2 \cdot 10^7$	$8,9 \cdot 10^7$	15,1	Базисная плоскость	$-1,4 \cdot 10^7$	–	13,2
$\text{Nd}_2\text{Co}_{17}$	$6\angle$ к базисной плоскости	$-19 \cdot 10^7$	$7,6 \cdot 10^7$	15,4	Базисная плоскость	$-2,1 \cdot 10^7$	–	13,9
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	c-ось	$7,8 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$	12,9	c-ось	$3,5 \cdot 10^7$	$0,3 \cdot 10^7$	12,5
$\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$	c-ось	$-4,1 \cdot 10^6$	$-0,5 \cdot 10^6$	6,5	c-ось	$0,3 \cdot 10^7$	–	7,4



Продолжение табл. 22

Соединение	$T = 4,2 \text{ К}$				$T = 300 \text{ К}$			
	ОЛН	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>	$K_2$ , эрг/см <sup>3</sup>	$B_s$ , кГс	ОЛН	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>	$K_2$ , эрг/см <sup>3</sup>	$B_s$ , кГс
Tb <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	<i>a</i> -ось	$-4,4 \cdot 10^7$	—	4,2	Базисная плоскость	$-3,1 \cdot 10^7$	—	6,8
Dy <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	<i>b</i> -ось	$-3,2 \cdot 10^7$	$0,4 \cdot 10^7$	3,54	Базисная плоскость	$-2,9 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$	7,28
Er <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	<i>c</i> -ось	$2,4 \cdot 10^7$	—	4,67	<i>c</i> -ось	$0,3 \cdot 10^7$	—	10,05
Y <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	<i>c</i> -ось	$3,7 \cdot 10^7$	—	9,1	<i>c</i> -ось	$2,5 \cdot 10^7$	—	8,0
Sm <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Конус	$8,6 \cdot 10^7$	—	8,2	<i>c</i> -ось	—	—	7,7
Tb <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	3 ∠ к базисной плоскости	$-8,7 \cdot 10^7$	—	6,3	Базисная плоскость	—	—	2,6
Y <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Базисная плоскость	$-3,5 \cdot 10^7$	—	17,6	Базисная плоскость	$-0,2 \cdot 10^7$	—	8,3
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Базисная плоскость	$-9,6 \cdot 10^7$	—	—	Базисная плоскость	—	—	—
Gd <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Базисная плоскость	$-3,2 \cdot 10^7$	—	11,3	Базисная плоскость	—	—	—
Tb <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	<i>a</i> -ось	$-1,1 \cdot 10^7$	—	9,1	Базисная плоскость	—	—	8,3

Соединение	$T = 4,2 \text{ К}$				$T = 300 \text{ К}$			
	ОЛН	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>	$K_2$ , эрг/см <sup>3</sup>	$B_s$ , кГс	ОЛН	$K_1$ , эрг/см <sup>3</sup>	$K_2$ , эрг/см <sup>3</sup>	$B_s$ , кГс
$\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$	$a$ -ось	$-1,8 \cdot 10^7$	—	9,1	Базисная плоскость	$-2 \cdot 10^6$	—	4,5
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$c$ -ось	$0,7 \cdot 10^7$	—	14,9	$c$ -ось	$1,1 \cdot 10^7$	—	13,5
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Конус	$-5,7 \cdot 10^7$	$13,5 \cdot 10^7$	17,6	$c$ -ось	$4,9 \cdot 10^7$	$0,7 \cdot 10^7$	16,1
$\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$c$ -ось	$0,7 \cdot 10^7$	—	8,9	$c$ -ось	$0,9 \cdot 10^7$	—	8,7
$\text{LuFe}_2$	100	$\sim 0$	—	6,8	100	$\sim 0$	—	6,2
$\text{TbFe}_2$	111	—	—	—	111	$-2,4 \cdot 10^7$	$0,8 \cdot 10^7$	9,0
$\text{DyFe}_2$	100	$74 \cdot 10^7$	$-64 \cdot 10^7$	16,2	100	$2,3 \cdot 10^7$	$-0,8 \cdot 10^7$	9,2
$\text{ErFe}_2$	111	$-33 \cdot 10^7$	—	14,4	111	$-0,8 \cdot 10^7$	—	4,1
$\text{HoFe}_2$	100	$32 \cdot 10^7$	$-39 \cdot 10^8$	16,5	100	$1 \cdot 10^7$	—	7,4

б) во всех соединениях большие значения констант МКА выше второго порядка реализуются при низких температурах, когда магнитная подрешетка РЗЭ почти полностью упорядочена.

Таким образом, создается следующая общая картина формирования МКА:

1) подрешетки РЗЭ и 3d-ионов имеют собственные типы МКА, которые почти аддитивно складываются, формируя общую МКА соединения;

2) типы МКА этих подрешеток могут как совпадать, так и быть противоположными по ориентационной конфигурации подрешеточных ОЛН, последнее может вызывать явление спиновой переориентации, заключающееся в спонтанном повороте результирующей ОЛН соединения при изменении температуры;

3) в большинстве систем при низких температурах тип МКА всего соединения задается типом МКА в подрешетке РЗЭ;

4) подрешетки Gd-ионов характеризуются слабой МКА, подобно тому, как это имеет место в ряду чистых РЗМ.

Необходимо остановиться на дополнительных трудностях, с которыми столкнулись исследователи в 1970-е гг., изучая и оценивая величину МКА в магнитных подрешетках.

Это хорошо можно понять, рассмотрев рис. 40. Представим себе, что мы имеем дело с двухподрешеточным ферромагнитным соединением R – Co. В нулевом внешнем поле подрешеточные магнитные моменты коллинеарны и ориентированы в направлении общей ОЛН (см. рис. 40: у Co – вверх, у R – вниз). Результирующий момент в данном случае направлен вдоль магнитного момента кобальтовой подрешетки.

Теперь представим себе, что мы прикладываем магнитное поле в трудном направлении, чтобы измерить кривую намагничивания и из нее определить значение констант анизотропии. Если магнитные моменты подрешеток жестко связаны, то вся эта конфигурация будет поворачиваться когерентно и углы отклонения магнитных моментов  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  будут одинаковы. Это случай, когда обменное взаимодействие между атомами редкой земли и 3d-металла велико и много больше, чем энергия анизотропии отдельно взятой подрешетки. Однако в реальной действительности это далеко не так.

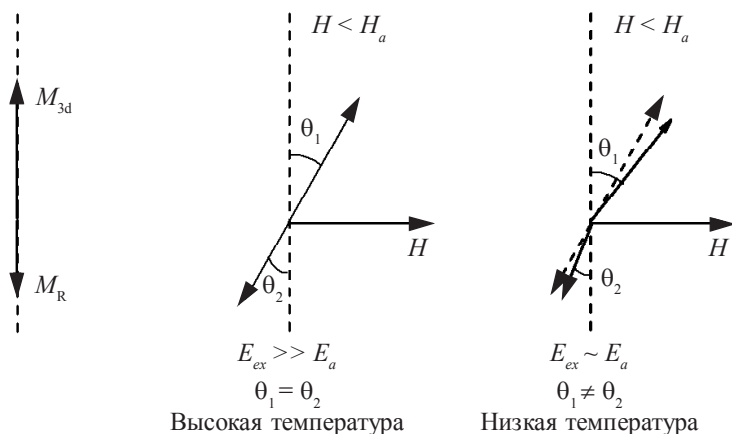


Рис. 40. Схематическое представление процесса вращения векторов намагниченности подрешеток РЗЭ и 3d-элемента под действием внешнего магнитного поля в направлении трудной оси для случаев сильной и «средней» по величине обменной энергии между подрешетками

Из анализа величин обменных интегралов, выполненного в предыдущем разделе, следует, что энергия обменного взаимодействия между подрешетками не очень велика – на уровне 10 К. Теперь, когда мы прикладываем магнитное поле перпендикулярно легкой оси, может реализовываться такая ситуация, когда магнитный момент подсистемы ионов, имеющий большую величину и меньшую локальную анизотропию, будет поворачиваться в направлении приложенного поля на больший угол к ОЛН, а магнитный момент подрешетки, имеющей большую энергию МКА, но меньший магнитный момент, будет отклоняться на меньший угол от ОЛН.

Таким образом, когда мы будем регистрировать кривую намагничивания, то в ней будут присутствовать вклады как от когерентного вращения этих векторов, так и «деформационный» вклад, связанный с нарушением взаимной ориентации этих векторов. Очевидно, что возникает проблема интерпретации этой кривой и определения истинных величин коэффициентов МКА как отдельных подрешеток, так и соединения в целом. Эта проблема существовала

продолжительное время и до сих пор существует, потому что не все экспериментаторы это осознают, и иногда те данные, которые приводятся по величине констант или коэффициентов анизотропии, носят оценочный характер, поскольку рассчитаны из представления о жесткой (сильной) обменной связи между подрешеточными магнитными моментами.

По аналогии с чистыми РЗМ встал вопрос о том, какова природа анизотропии в этих материалах: одноионная или двухионная? Вариантов здесь больше, потому что подрешеток больше. Возможны варианты одноионной и двухионной МКА в РЗЭ-подсистеме и двухионной, обусловленной обменным взаимодействием редкая земля – 3d-металл. Кроме того, и подрешетка 3d-металла также имеет собственную МКА, природа которой не вполне ясна. Мы попытались сначала понять, есть ли двухионная анизотропия в самой подсистеме редкоземельных ионов. С этой целью нами были приготовлены монокристаллические образцы соединений системы  $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Co}_{17}$  и исследована в ней концентрационная зависимость константы МКА  $K_1$ . Результаты этого эксперимента представлены на рис. 41.

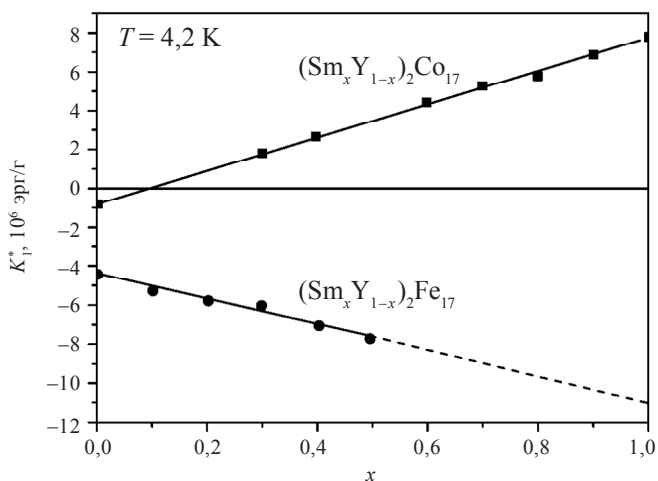


Рис. 41. Концентрационные зависимости эффективной константы МКА  $K_1$  в системах соединений  $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Co}_{17}$  и  $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Fe}_{17}$

Из рис. 41 видно, что зависимость идеально линейная, что свидетельствует об отсутствии в подрешетке самария двухионных вкладов в МКА. На этом же рисунке приведена зависимость  $K_1(x)$  и в системе  $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})\text{Fe}_{17}$ . Это случай, когда соединения обеих систем имеют одинаковые кристаллические решетки и отличаются только сортом 3d-элемента. Как видно, при  $x = 0$  исходные соединения в качестве магнитных ионов содержат только 3d-элементы с типом МКА «легкая плоскость». Замещение Y на Sm в первой системе уже при малой концентрации введенного самария инвертирует тип МКА с «легкой плоскости» на «легкую ось», который усиливается при дальнейшем увеличении  $x$ . Во второй же системе все происходит наоборот: такое замещение только усиливает МКА типа «легкая плоскость».

Эти экспериментальные данные иллюстрируют факт непостоянства локальной МКА Sm-ионов при одной и той же топологической картине их окружения соседними ионами. В системе с кобальтом ион Sm выступает как партнер, имеющий одноосный (положительный) вклад в МКА интерметаллида, а в системе с железом выступает как партнер, привносящий плоскостной (отрицательный) вклад в его МКА. Подобное же поведение непостоянства локальной МКА R-иона было нами обнаружено при изучении концентрационных зависимостей константы МКА  $K_1$  в системе  $\text{Er}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ . Эта зависимость приведена на рис. 42. Видно, что первоначально введенные вместо Co ионы Fe усиливают одноосную МКА соединения, но в дальнейшем она резко начинает убывать и меняет знак. Соединение  $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$  более анизотропно, чем безэрбиевый интерметаллид  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$ , имеющий с ним одинаковый отрицательный знак  $K_1$ . Естественно, встал вопрос: можно ли с позиций представлений об одноионной природе МКА в подрешетке РЗЭ объяснить такое его «ветреное» поведение?

Теоретики еще в 1970-е гг. после обнаружения гигантской МКА в  $\text{SmCo}_5$  пытались дать теоретическое описание МКА в таких материалах и даже прогнозировать ее величину в еще не изученных интерметаллидах. Первые же попытки проводить расчет величин

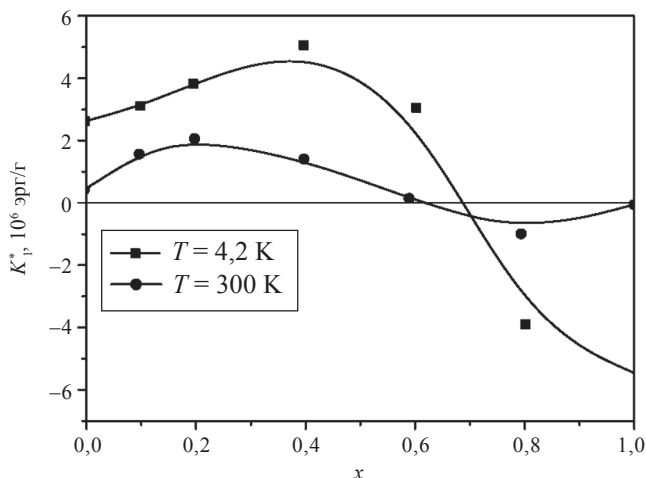


Рис. 42. Концентрационные зависимости эффективной константы МКА  $K_1$  в системе соединений  $\text{Er}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$

констант МКА по аналогии с теми, которые были сделаны для случая редкоземельных металлов по механизму КП, дали абсурдный результат. При валентности у Co  $+2|e|$ , а у редкой земли  $+3|e|$  для соединения  $\text{SmCo}_5$  следовало ожидать анизотропию не одноосную, а плоскостного типа и на порядок большую по энергии, чем это дает эксперимент. Чтобы «адаптировать» теорию МКА по механизму кристаллического поля для описания эксперимента, было предложено в теоретических расчетах эффективные заряды у 3d-металла (Co, Ni) принимать меньшими по величине, чем это диктует их валентность. Тогда, исходя из этих представлений, а также и того, что позиций у 3d-элементов в большинстве интерметаллидов, как правило, не одна, а две и больше, удалось получить расчетные значения типа и констант МКА, близкие к экспериментальным.

В частности, сотрудники Уральского федерального университета профессор А. А. Казаков и доктор В. А. Реймер произвели такие расчеты для соединений типа  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ . Результаты расчета коэффициентов МКА подрешетки РЗЭ и их сравнение с данными, полученными экспериментально по измерениям на монокрис-

таллах, представлены в табл. 23. Картина получилась вполне адекватной реальности при выборе эффективного заряда у R-иона  $+3|e|$ , а у иона Co  $+0,23|e|$ .

С тех же позиций этим исследователям удалось объяснить концентрационную зависимость величины константы  $K_1$  в системе  $\text{Er}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  (рис. 43). Была взята модель точечных зарядов, но при этом предполагалось, что величина заряда кобальта близка к нулю, а величина зарядов ионов железа может быть либо такой, как у редкой земли, либо 70 % или 40 % от заряда редкой земли. Кроме того, поскольку в решетке этих соединений имеется четыре типа узлов для атомов 3d-элемента, рассматривались разные последовательности замещений Co на Fe. Все варианты таких замещений с разной предполагаемой величиной заряда иона Fe показаны сплошными линиями. Хотя идеального описания экспериментальной зависимости  $K_1(x)$  и не получилось, можно утверждать, что такой подход на качественном уровне позволил успешно интерпретировать данные эксперимента.

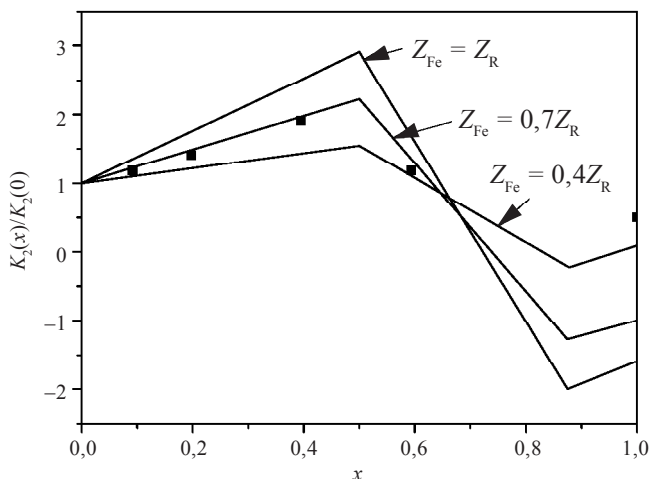


Рис. 43. Концентрационная зависимость величины константы  $K_1$  в системе  $\text{Er}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  при различных значениях эффективных зарядов ионов



В целом эти исследования показали, что МКА подрешетки РЗЭ в этих объектах можно неплохо интерпретировать в рамках модели точечных зарядов по механизму КП, если исходить из того, что у редкоземельного иона эффективный заряд  $+3|e|$ , а у 3d-иона он непостоянен и в зависимости от сорта 3d-элемента может быть близок к нулю, как в случае с ионами кобальта, или быть достаточно большим, как в случае ионов железа.

Т а б л и ц а 23

**Экспериментальные и расчетные  
по механизму кристаллического поля значения коэффициентов МКА  
в подрешетках РЗЭ соединений  $R_2Co_{17}$**

$R_2Co_{17}$	Коэффициент анизотропии, $10^6$ эрг/г			
	$k_{2R}^0$		$k_{4R}^0$	
	Эксп. значение	Теор. значение	Эксп. значение	Теор. значение
Pr	3,6	3,9	2,4	0,9
Nd	7,8	2,8	2,0	0,6
Sm	-7,1	-4,3	—	0,15
Gd	—	—	—	—
Tb	6,8	6,0	—	-0,6
Dy	6,8	11,3	—	1,4
Ho	4,1	4,3	—	0,9
Er	-4,5	-4,2	—	-0,9
Tm	-8,5	-9,9	—	-1,0
Lu	—	—	—	—

Перейдем теперь к рассмотрению температурных зависимостей констант МКА в таких соединениях. На рис. 44 и 45 для примера эти зависимости показаны для соединений  $Sm_2Co_{17}$  и  $Tb_2Co_{17}$  соответственно. Они, как видно из табл. 22, отличаются, во-первых, разными типами МКА, а во-вторых, разной взаимной ориентацией

магнитных моментов подрешеток РЗЭ и Со – ферромагнитного типа в первом и ферримагнитного во втором интерметаллиде. Качественно температурные зависимости как эффективных констант МКА  $K_1$  всего соединения, так и подрешетки РЗЭ выглядят одинаково. Максимальные их значения реализуются в области низких температур, когда высока степень магнитного порядка в подрешетке РЗЭ.

Вместе с тем поведение эффективных констант (напомним, что их значения определены в представлении жесткой обменной связи между подрешетками) в области низких температур отличается весьма заметно. У ферромагнитного соединения они не имеют спада при охлаждении и приближении к  $T = 4,2$  К, тогда как у ферримагнитного такой спад налицо. В этом и заключается эффект деформации магнитным полем магнитной структуры данных интерметаллидов. Если в случае с  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  он в силу ферромагнитного упорядочения невелик, то в  $\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$  при его намагничивании в трудном направлении весьма существенный. Расчет коэффициентов МКА подрешетки РЗЭ  $k_{2R}^0$  из кривой намагничивания в трудном направлении с учетом деформационного эффекта дает в последнем случае в два раза большее значение, чем это вытекает при пренебрежении этим эффектом.

Как и следовало ожидать, экспериментальные температурные зависимости  $k_{2R}^0(T)$  превосходно описываются упоминавшейся в разделе 5 квантовой функцией  $L_2^J(x)$ , где в качестве аргумента  $x$  используется соотношение между энергией обменного взаимодействия, упорядочивающего магнитную подрешетку РЗЭ, и тепловой энергией  $kT$ :  $x = \xi_0 m_d(T)/T$ . Аппроксимация функцией  $L_2^J(x)$  экспериментальных зависимостей  $k_{2R}^0(T)$  в  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  дает прекрасное их описание во всей области температур магнитоупорядоченного состояния. В соединении  $\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$  эта зависимость прекрасно описывает «хвостовые» точки  $k_{2\text{Tb}}^0(T)$ , где в силу малости МКА в Tb-подрешетке эффект деформации магнитной структуры практически отсутствует. Как видно, наложение на эти точки теоретической зависимости  $L_2^J(x)$  и ее экстраполяция на область низких температур дают в два раза большее значение для  $k_{2\text{Tb}}^0(0)$  по сравнению с  $k_{2\text{Tb}}^{0*}(0)$ .

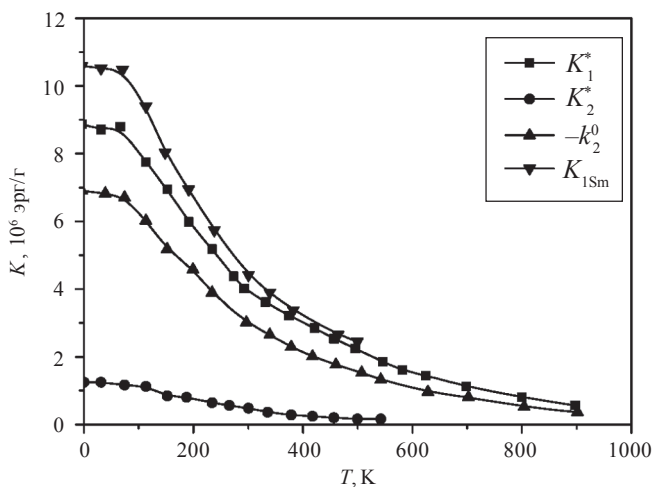


Рис. 44. Температурные зависимости констант и коэффициентов МКА соединения  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

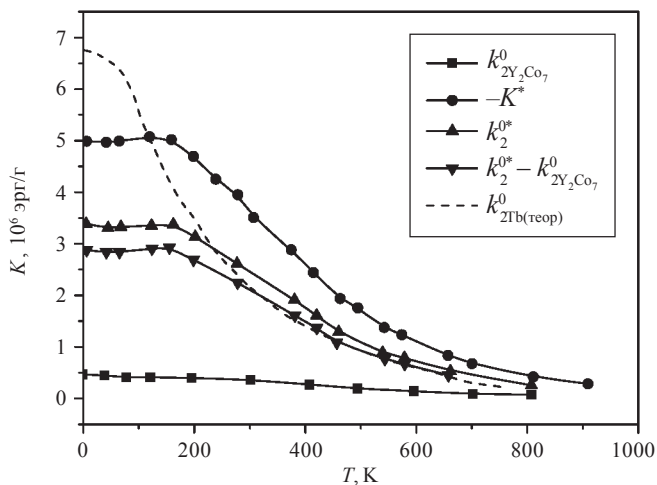


Рис. 45. Температурные зависимости констант и коэффициентов МКА соединения  $\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$

Позитивный пример «работы» квантовых функций  $L_2^J(x)$  и  $L_4^J(x)$  иллюстрируется на рис. 46, где представлены температурные зависимости коэффициентов МКА подрешеток РЗЭ в соединении  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ .

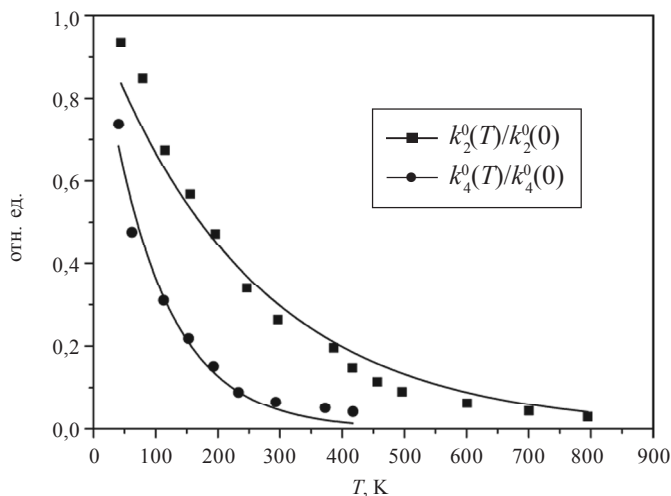


Рис. 46. Температурные зависимости коэффициентов МКА интерметаллида  $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ , отнесенные к их величине при  $T = 4,2$  К

Теперь рассмотрим температурные зависимости констант анизотропии в соединениях с кубическим типом кристаллической структуры. На рис. 47–49 они представлены для соединений  $\text{RFe}_2$ , где  $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ . Как и следовало ожидать из данных по температурной зависимости намагниченности R-подрешетки (резкое увеличение при охлаждении), энергия МКА в этих соединениях при охлаждении гигантским образом возрастает. Следует заметить, что в таких интерметаллидах вклад в МКА от подрешетки 3d-элемента весьма мал и им можно пренебрегать. Экспериментальные значения  $K_1$  и  $K_2$  на этих графиках рассчитывались в приближении жесткой связи. Поэтому они адекватно характеризуют МКА этих соединений только в области температур, близких к комнатной.

В этом интервале температурное изменение  $K_1$  и  $K_2$  прекрасно описывается функциями  $L_4^J(x)$  и  $L_6^J(x)$ . Экстраполяция их хода на область низких температур позволяет получить сведения об их реальных величинах в условиях невозможности их прямого измерения.

Как видно, МКА в этих соединениях при  $T \sim 0$  К оценивается примерно в 50 раз сильнее таковой при комнатной температуре. В этом заключается проявление одноионной природы МКА по механизму КП, когда температурный ход констант  $K_1$  описывается функцией  $L_4^J(x)$ , а  $K_2 - L_6^J(x)$ . Как было отмечено в разделе 5, их ход в первом случае пропорционален  $m_R(T)$  в десятой степени, а во втором – двадцать первой. Именно такие числа степеней намагниченности R-подрешеток и обуславливают столь гигантское возрастание энергии МКА в этих соединениях при их глубоком охлаждении.

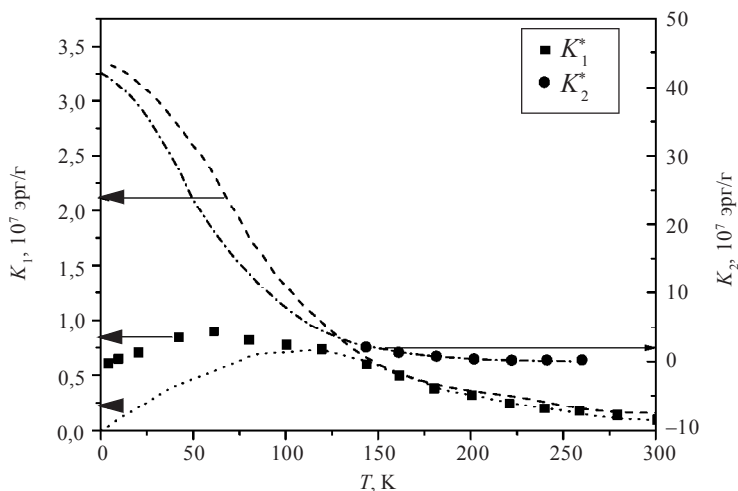


Рис. 47. Температурные зависимости констант МКА соединения  $\text{HoFe}_2$

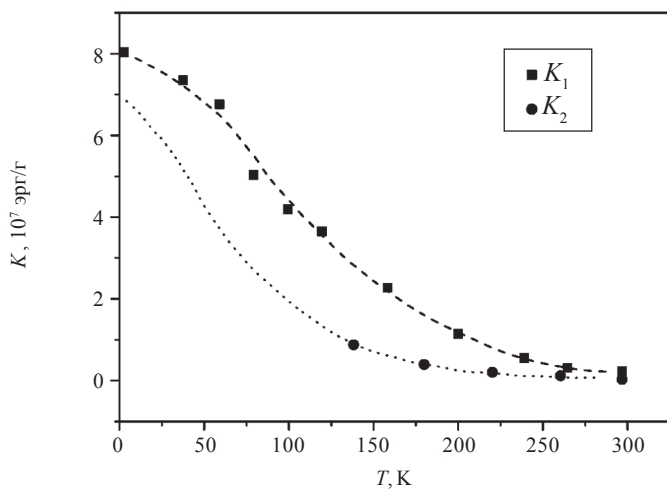


Рис. 48. Температурные зависимости констант МКА соединения  $\text{DyFe}_2$

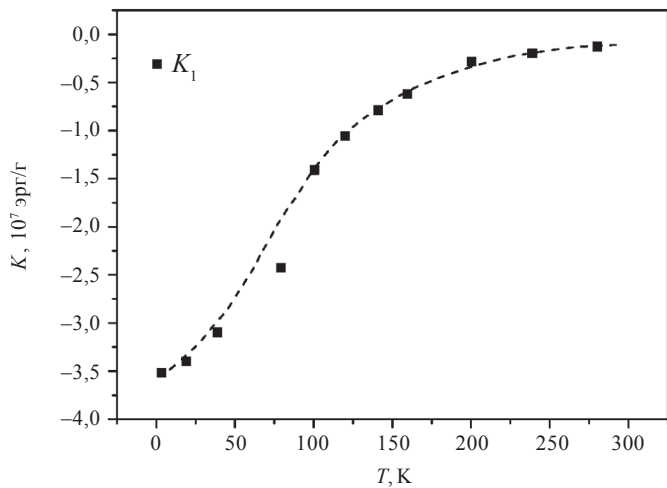


Рис. 49. Температурные зависимости констант МКА соединения  $\text{ErFe}_2$

Выяснением природы МКА в подрешетке РЗЭ в соединениях  $\text{RCo}_5$  со свойственной японцам скрупулезностью занимались в начале 1980-х гг. магнитологи Х. Фуджи, Д. Фудживара, Й. Йокамото из Токийского университета. Они ставили себе задачу определить величины вкладов в МКА этих соединений одноионной и двухионной природы посредством изучения концентрационных зависимостей констант МКА в сериях квазибинарных соединений:

- 1)  $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_5$ ;
- 2)  $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Co}_5$ ;
- 3)  $\text{Pr}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ ;
- 4)  $\text{Sm}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ ;
- 5)  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$

и их сравнения между собой. Попутно еще и ставилась задача определения природы МКА в подрешетке Со путем его замещения немагнитной медью. МКА этой подрешетки, как это было установлено еще Д. Хоффером и К. Стрнатом в 1966 г., аномально высокая.

Логика их исследования и его методология были такими. Каждая подрешетка вносит в МКА всего соединения свой вклад, который по природе может быть как одноионный, так и двухионный. Кроме того, может быть двухионный вклад от взаимодействия подрешеток. В итоге величина коэффициента МКА в сериях соединений 1 и 2 любого порядка будет суммой этих вкладов и запишется так:

$$K_{\text{RCo}}(x) = xK_{\text{R}}^{\text{одн}} + x^2K_{\text{R}}^{\text{двух}} + K_{\text{Co}} + xK_{\text{RCo}}. \quad (74)$$

Поскольку в первых двух системах  $K_{\text{Co}}$  при замещениях не меняется, этот вклад можно исключить и перейти к  $\Delta K_{\text{RCo}}(x)$ , получив такое выражение:

$$\Delta K_{\text{RCo}}(x) = xK_{\text{R}}^{\text{одн}} + x^2K_{\text{R}}^{\text{двух}} + xK_{\text{RCo}}. \quad (75)$$

Теперь  $\Delta K_{\text{RCo}}(x)$  делим на концентрацию  $x$ :

$$\frac{\Delta K_{\text{RCo}}(x)}{x} = K_{\text{R}}^{\text{одн}} + xK_{\text{R}}^{\text{двух}} + K_{\text{RCo}} = Y(x). \quad (76)$$

Получилась простая линейная функциональная зависимость  $Y = f(x)$ . Далее полученные из эксперимента значения коэффициента МКА, поделенные на концентрацию  $x$ , откладываются на графике. Экстраполяция функции  $Y = f(x)$  на значение  $x = 0$  дает  $Y(0) = K_R^{\text{одн}} + K_{\text{RCo}}$ , а на  $x = 1$   $Y(1) = K_R^{\text{одн}} + K_R^{\text{двух}} + K_{\text{RCo}}$ . Разность  $Y(1) - Y(0) = K_R^{\text{двух}}$ .

Для систем 3 и 4, т. е. когда кобальт замещается на медь, величина коэффициента МКА запишется так:

$$K_{\text{RCo}}(x) = K_R^{\text{одн}} + K_R^{\text{двух}} + K_{\text{Co-Cu}}(x) + (1-x)K_{\text{RCo}}. \quad (77)$$

Вычитая из (77) экспериментально найденные значения  $K_{\text{Co-Cu}}(x)$  в системе 5, имеем:

$$\Delta K_{\text{RCo}}(x) = K_R^{\text{одн}} + K_R^{\text{двух}} + (1-x)K_{\text{RCo}} = Z(x). \quad (78)$$

Разность  $Z(0) - Z(1) = K_{\text{RCo}}$ . Таким образом, найдя  $K_R^{\text{двух}}$  и  $K_{\text{RCo}}$  и подставив их в (75), можно определить  $K_R^{\text{одн}}$ .

Результаты такой эвристичной и трудоемкой работы авторов представлены в табл. 24.

Т а б л и ц а 24

**Величины одноионных и двухионных вкладов  
в коэффициентах МКА интерметаллидов  $\text{PrCo}_5$  и  $\text{SmCo}_5$ \***

$\text{RCo}_5$	$K_{n\text{RCo}_5}^0$ , К	$K_n^{\text{одн}}$ , К	$K_n^{\text{двух}}$ , К	$K_{n\text{RCo}}^{\text{двух}}$ , К	$K_{n\text{Co}}^0$ , К
Pr					
$n = 2$	$166 \pm 20$	$248 \pm 50$	$-214 \pm 45$	$168 \pm 19$	$-36 \pm 3$
$n = 4$	$40 \pm 20$	$22 \pm 50$	$-45 \pm 5$	$63 \pm 14$	
Sm					
$n = 2$	$-169 \pm 18$	$-120 \pm 38$	$25 \pm 24$	$-38 \pm 60$	$-36 \pm 3$

\* Приводится по: [11].

Как можно судить по представленным числам, результирующие величины коэффициентов МКА есть суперпозиция конкурирующих вкладов разной природы. В обоих соединениях одноионный вклад наибольший. Двухионный вклад от подрешетки РЗЭ мень-



ше и противоположен по знаку одноионному. Двухионный же вклад от парных взаимодействий  $R - Co$  совпадает по знаку с одноионным.

Эти результаты оказались весьма неожиданными, поскольку к концу 1970-х гг. считалось, что двухионная анизотропия в редкоземельной подсистеме не должна быть большой. Что касается коэффициента анизотропии четвертого порядка у  $PrCo_5$ , то приписанному числу не следовало придавать большого значения, поскольку величина погрешности для одноионного вклада превосходит саму значащую цифру, поэтому интерпретировать эти данные не имело смысла.

Результаты этой работы внесли некоторую сумятицу в головы магнитологов в тот период времени (1982). Позднее эти данные были подвергнуты пересмотру и критике в силу того, что, во-первых, исходные экспериментальные данные по величинам коэффициентов МКА из кривых намагничивания были получены без учета искажений магнитной структуры, которая возникает, когда мы намагничиваем такой магнетик в трудном направлении. То есть деформационный вклад в кривую намагничивания ими был проигнорирован. Феноменологически он проявляется как наличие у одноосного магнетика даже с одной константой МКА второго порядка  $K_1$  «кажущихся» констант более высокого порядка и занижение величины  $K_1$ . Далее, авторы полагали, что когда кобальт замещается на медь, то происходит простое разбавление кобальта медью. И главное их заблуждение заключалось в отождествлении влияния атомов  $Cu$  на РЗЭ с таковым от кобальта.

Наши эксперименты с соединениями системы  $Er_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$  наглядно показали, что замещения в подрешетке 3d-элемента оказывают сильное влияние на МКА подрешетки РЗЭ. Исходя из всех этих критических замечаний удалось в итоге создать такую картину формирования МКА в этих соединениях: основной вклад в их МКА, как в  $RCo_5$ , так и соединениях другой стехиометрии типа  $R_mMe_n$ , привносится одноионной МКА редкой земли. Двухионные вклады пренебрежимо малы. В ряде соединений достаточно высоким является и вклад от подрешетки 3d-ионов. Это прежде всего имеет место в соединениях  $RCo_5$ ,  $R_2Co_7$ ,  $R_2Fe_{17}$ ,  $R_2Fe_{14}B$ . Определение величин всех этих вкладов представляет собой весьма непростую

экспериментальную задачу. При ее решении нельзя забывать не только о корректности составов исследуемых объектов, совершенства их структуры, но и проводить методически корректно сами измерения и правильно обрабатывать их результаты. Применительно к  $R_m\text{Me}_n$ -объектам правильность их обработки состоит в том, что необходимо учитывать деформационные вклады в кривую намагничивания в трудном направлении. Это тоже задача очень непростая, но при наличии компьютеров она решается достаточно легко, и те, кто владеет методами программирования, в состоянии это делать.

Рассмотрим теперь МКА в подсистемах 3d-ионов в этих объектах. О ней можно судить по МКА тех соединений, где редкая земля вообще не несет магнитного момента (La, Y, Lu). Кривые намагничивания их монокристаллов в трудном направлении достаточно банальны по виду – это почти прямые линии с некоторым отклонением от линейности в больших полях. Это говорит о том, что при описании их энергии МКА достаточно оперировать одной константой второго порядка  $K_1$ . В  $\text{YCo}_5$  это одноосная анизотропия, т. е.  $K_1 > 0$ , а в  $\text{Y}_2\text{Co}_{17}$   $K_1 < 0$ , поскольку МКА имеет другой тип – «легкая плоскость».

Температурные зависимости константы  $K_1$  в отнесенных к ее значению при  $T = 4,2$  К координатах для некоторых соединений типа  $\text{Y}(\text{Lu}) - 3\text{d}$ -элемент показаны на рис. 50. Температурная шкала также относительная – температура измерения отнесена к температуре Кюри исследуемого интерметаллида. Можно видеть, что все они демонстрируют монотонное уменьшение этой константы. Пунктиром проведены аппроксимирующие линии, рассчитанные по известному закону Акулова – Зинера – Кара (закон АЗК):

$$k_l(T) = k_l(0) \cdot \left( 1 - \alpha \cdot \left( \frac{T}{T_c} \right) \cdot \left( m(T) \right)^{\frac{l(l+1)}{2}} \right), \quad (79)$$

где  $l$  – порядок коэффициента МКА;  $\alpha$  – некий численный параметр, призванный учитывать специфику кристаллической решетки;  $m(T)$  – величина относительной намагниченности ( $m(T) = M(T)/M(0)$ ). Это соотношение по сути есть модификация вышерассмотренных квантовых функций  $L_l^J(x)$  в классическом пределе, когда  $J \rightarrow \infty$ .

Поскольку у  $K_1$  этих соединений показатель  $l$  равен двум, то их зависимость носит «кубический» характер (как  $m^3$ ). Подбором величины  $\alpha$  удается законом АЗК во многих случаях описать экспериментальные температурные зависимости константы или коэффициента анизотропии подсистемы ионов 3d-элемента в этих соединениях. Только значение  $\alpha$  получается неодинаковым для разных соединений. Для  $Y_2Co_{17}$   $\alpha = 1,19$ , для  $Lu_2Co_{17}$   $\alpha = 2,36$ , для  $Ce_2Co_{17}$   $\alpha = 0,3$ . Для  $Y_2Co_7$  оказалось, что  $\alpha = 1,0$ . Для других соединений значения  $\alpha$  могут быть меньше единицы или порядка единицы. Такова феноменология МКА в этих системах.

Конечно, встает вопрос, почему это так, что говорит теория на этот счет? Необходимо констатировать, что теория температурной зависимости констант МКА принципиально не должна отличаться от таковой для РЗМ, поскольку ее природа считается одноионной. Это представление конечно было бы безусловно справедливым, если бы мы имели дело с системой локализованных моментов 3d-ионов. Однако, как было показано выше, ее магнетизм скорее зонный. Как показывают нейтронографические исследования, максимальные спиновые плотности 3d-электронов наблюдаются на узлах кристаллической решетки, т. е. имеет место хотя бы временная их локализация. Вероятно, именно по этой причине температурный ход констант их МКА хорошо описывается соотношением (79).

Физический механизм анизотропии в подсистеме 3d-ионов — вещь достаточно «темная». Обратимся вновь к рассмотрению отличия механизмов МКА в РЗМ и 3d-металлах по схеме К. П. Белова. Орбитальные моменты у 3d-ионов заморожены кристаллическим полем. Спиновый же момент «никуда не девается» и продолжает быть связан с орбитальным моментом через некий механизм спин-орбитального взаимодействия ( $S-L$ ). При воздействии на такую систему внешним магнитным полем спиновая компонента магнитного момента поворачивается в направлении этого поля, тогда как орбитальная компонента на это поле не реагирует. МКА в такой системе возникает за счет механизма  $S-L$ , который по своей природе релятивистский. Ну а как эту картину увязать с зонной моделью магнетизма 3d-металлов?

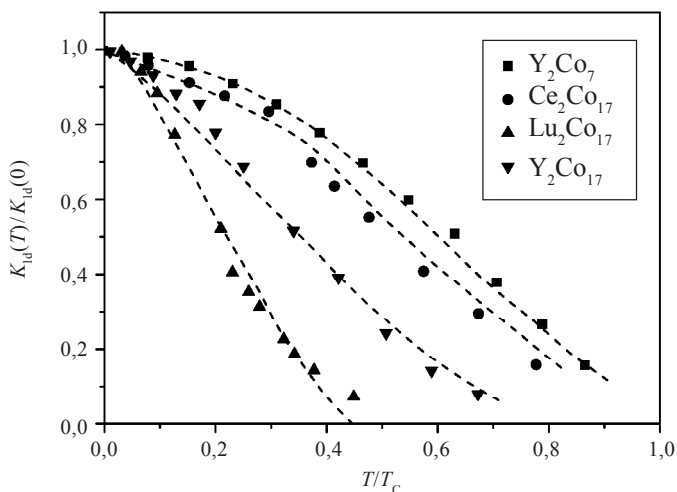


Рис. 50. Экспериментально измеренные температурные зависимости относительной величины константы МКА  $K_1$  подрешеток 3d-элемента как функция их температуры, отнесенной к их температуре Кюри: точки – эксперимент, пунктирная линия – их аппроксимация соотношением (79)

В мире есть несколько групп ученых-теоретиков, которые пытаются решить такую задачу численными методами, используя мощную вычислительную технику. Иногда у них получаются вполне разумные результаты, согласующиеся с экспериментальными данными, но расчеты эти компьютерные, и причинно-следственные связи при таких расчетах завуалированы. Закладываются как в своеобразный «черный ящик» некие исходные данные, ЭВМ по определенной программе их «прокручивает» и выдает итоговый результат, который может согласовываться с экспериментом, а может и нет. Но «что» и с «чем» связано и «что» от «чего» зависит, понять в этих расчетах бывает сложно. Пока, к сожалению, таково состояние теории в вопросе механизма МКА в 3d-ионных подсистемах R–T-соединений, да и в d-металлах тоже.

Следует отметить, что закон АЗК не всегда «работает» при описании температурного хода констант МКА в 3d-ионных подсистемах. В качестве иллюстрации этого факта на рис. 51 показаны

температурные зависимости  $K_1(T)$  нескольких соединений системы  $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ . Бросаются в глаза непонятные на первый взгляд аномалии ее хода в соединениях с  $x = 0,0$  и  $x = 0,1$ : охлаждение от комнатной температуры приводит сначала к росту величины  $K_1$ , но затем она уменьшается и при нулевой температуре значение этой константы на 40 % ниже, чем при промежуточной температуре. По мере того, как мы замещаем железо на кобальт, указанная аномалия ослабевает и ход  $K_1(T)$  становится более похожим на таковой по соотношению (79) (состав с  $x = 0,3$ ).

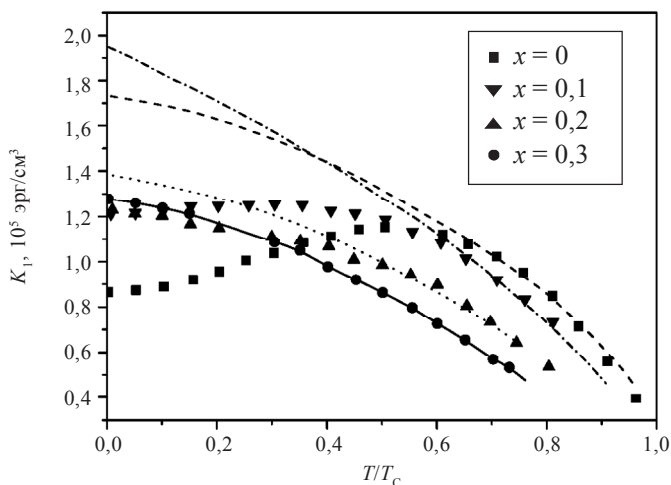


Рис. 51. Температурные зависимости константы МКА  $K_1$  нескольких соединений системы  $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ :

точки – экспериментальные данные, линии – их аппроксимация соотношением (79)

По нашему мнению, это связано с тем, что в кристаллической решетке данных соединений имеется шесть кристаллографически неэквивалентных позиций для 3d-ионов, по сути – шесть подрешеток (см. раздел 10), с разным типом локального окружения и разным числом ближайших соседних ионов. Обменное взаимодействие в этих подрешетках разное по величине, а каждая подрешетка еще и вносит свой «персональный» вклад в общую анизотропию

всей системы 3d-ионов. Вклады эти могут быть как положительные, так и отрицательные.

Обменное взаимодействие в подрешетках с отрицательным знаком МКА слабее, чем в других, где вклады положительные, поэтому, когда мы начинаем такой объект нагревать, тепловая энергия быстрее разрушает магнитный порядок в таких подрешетках и, следовательно, их анизотропный вклад, который пропорционален кубу их намагниченности, начинает ослабевать быстрее, чем в тех подрешетках, где он положительный. По этой причине результирующая энергия МКА всего интерметаллида возрастает. При замещении железа на кобальт последний замещает преимущественно железо именно в тех позициях, которые вносили отрицательный вклад в общую МКА. Здесь ситуация любопытна еще и тем, что ионы железа и ионы кобальта имеют разный знак этого вклада в анизотропию, поэтому, когда кобальтовые ионы замещают железо в тех позициях, где у атомов железа была отрицательная анизотропия, они привносят анизотропию другого знака, и в целом анизотропия соединения возрастает. Такое качественное объяснение было использовано для интерпретации экспериментальных данных по  $K_1(T)$  в системе  $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ .

То, что ионы железа и кобальта имеют разные по знаку вклады в одних и тех же позициях кристаллической решетки, подтверждается концентрационной зависимостью типа МКА в системе  $Y_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$  (рис. 52). У «крайних» соединений  $Y_2Co_{17}$  и  $Y_2Fe_{17}$  знак  $K_1$  отрицательный, поскольку оба интерметаллида имеют тип МКА «легкая плоскость». При этом у соединения  $Y_2Fe_{17}$  величина  $K_1$  по модулю в несколько раз больше таковой, чем в  $Y_2Co_{17}$  (см. табл. 22). Вместе с тем составы на концентрационном промежутке имеют положительную  $K_1$ , что противоречит прогнозу при условии равновероятного заселения четырех неэквивалентных позиций в решетке этих интерметаллидов и одинаковости по знаку вкладов в МКА от каждой такой позиции. Объяснение данному экспериментальному факту может быть таким: а) ионы Fe и Co имеют разные знаки локальной магнитокристаллической анизотропии в одних и тех же позициях, и при этом в «чистых» соеди-

нениях превалируют вклады с отрицательным знаком; б) замещение происходит неравновероятно, и при некоторой концентрации вклады за знаком «плюс» превышают таковые со знаком «минус», что приводит к смене типа МКА всего соединения.

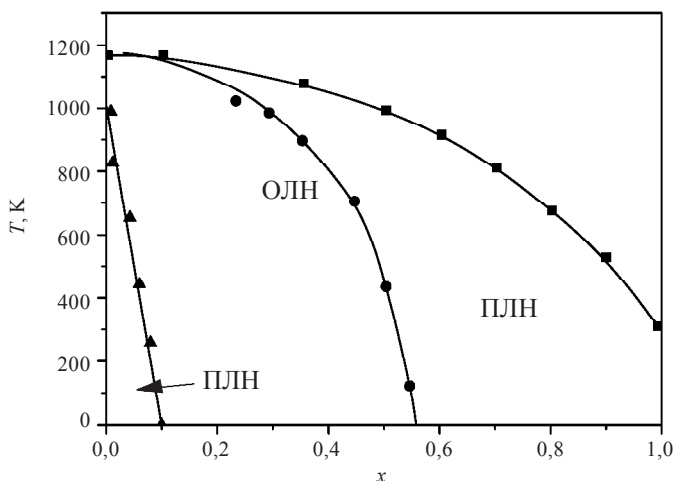


Рис. 52. Зависимость типа МКА в системе соединений  $Y_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$  от концентрации железа в интерметаллиде

В целом в самом общем виде «игра» вкладов в МКА соединений РЗЭ – 3d-элемент в диапазоне температур их магнитоупорядоченного состояния выглядит так, как это показано в табл. 25. Указанный интервал температур условно разбит на три диапазона: а) область низких температур; б) область средних температур; в) область температур, близких к точке Кюри.

В диапазоне (а) у подрешетки РЗЭ коэффициенты МКА второго, четвертого и шестого порядков отличны по величине от нуля. Не равен нулю и коэффициент МКА подрешетки 3d-элемента. Эта область богата на неординарный вид кривых намагничивания в направлении трудной оси у некоторых соединений вследствие несовпадений ОЛН с главными кристаллографическими осями, нарушения взаимной ориентации магнитных моментов подрешеток,

возможного индуцирования магнитным полем ориентационных магнитных фазовых переходов первого рода (в англоязычной литературе – FOMP).

В диапазоне средних температур (б), вследствие значительно магнитного разупорядочения подрешетки РЗЭ, коэффициенты МКА этой подрешетки четвертого и шестого порядков обращаются в нуль, так как пропорциональны десятой и двадцать первой степени их относительной намагниченности. В итоге в МКА всего соединения участвуют только вклады второго порядка подрешеток РЗЭ и 3d-элемента. Кроме того, может происходить смена типа МКА за счет превалирования вклада от подрешетки 3d-элемента в том случае, если они разные по знаку и в области низких температур редкоземельный вклад превосходил таковой от 3d-элемента.

В третьем диапазоне температур (в) всецело «работает» только вклад от подрешетки 3d-элемента. В диапазонах (б) и (в) ход кривых намагничивания кристалла в трудном направлении становится практически линейным.

Т а б л и ц а 25

**Схема «работы» вкладов в МКА соединений РЗЭ – 3d-элемент  
в диапазоне температур 0 К – точка Кюри**

а	б	в
$k_{2R}^0 \neq 0$	$k_{2R}^0 \neq 0$	$k_{2R}^0 \approx 0$
$k_{4R}^0 \neq 0$	$k_{4R}^0 \approx 0$	$k_{4R}^0 = 0$
$k_{6R}^0 \neq 0$	$k_{6R}^0 = 0$	$k_{6R}^0 = 0$
$k_{2d}^0 \neq 0$	$k_{2d}^0 \neq 0$	$k_{2d}^0 \neq 0$

Если обратиться к конкретным соединениям, то легко видеть, что ситуации могут быть действительно самые разные. Например, знак коэффициентов МКА  $k_2^0$  у подрешеток РЗЭ и Со в  $\text{SmCo}_5$  один и тот же, поэтому его МКА огромна и сохраняется вплоть до высоких температур. Когда они разные, например, как в  $\text{NdCo}_5$  или  $\text{DyCo}_5$ , там имеет место явление спиновой переориентации (СП). Однако



это явление может возникать не только вследствие конкуренции вкладов второго порядка этих подрешеток. При низких температурах в самой подрешетке РЗЭ может возникать конкуренция вкладов в МКА разных порядков. При определенном соотношении их знаков и величин также могут возникать явления спин-переориентационного перехода.

Как было показано выше, знак коэффициента МКА любого порядка в ряду РЗЭ задается знаком параметров Эллиотта – Стивенса  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Комбинируясь между собой, эти коэффициенты определяют знаки и величины констант МКА  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$ . Когда знаки параметров Эллиотта – Стивенса благоприятным образом сочетаются, то анизотропия в соединении может быть простая и одноосная, например, в соединениях  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ . Когда же они неблагоприятно сочетаются (один знак положительный, другой – отрицательный), то тогда МКА соединения носит сложный характер, например, в  $\text{DyCo}_5$ ,  $\text{NdCo}_5$ . В данных интерметаллидах в области низких температур наблюдаются эффекты СП и ОЛН не совпадают ни с одной из главных кристаллографических осей.

То же самое можно сказать про соединения  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ , где  $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}$ . При низких температурах в их кристаллах имеется шесть осей легкого намагничивания, которые не «лежат» в базисной плоскости. С ростом температуры они «укладываются» в базисную плоскость и общее количество ОЛН сокращается до трех. При еще более высокой температуре МКА в самой базисной плоскости от РЗЭ-вклада вообще исчезает и остается только вклад от МКА подсистемы 3d-ионов плоскостного типа. Вот такие явления, касающиеся МКА, наблюдаются в вышерассмотренных соединениях типа РЗЭ – 3d-элемент и такое им дается объяснение.

## 15. АНИЗОТРОПНАЯ МАГНИТОСТРИКЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ РЗЭ – 3d-ЭЛЕМЕНТ

Изучение магнитоупругих свойств любых магнетиков позволяет глубже понять суть происходящих в них магнитных явлений в их связи с химсоставом, кристаллической структурой, фазовым составом, дисперсностью фазовых составляющих, степенью текстуры и другими специфическими характеристиками исследуемого объекта. Кроме того, такие исследования позволяют выявить круг магнитных материалов, перспективных для практического использования в качестве магнитострикционных материалов и разнообразных датчиков, трансформирующих энергию электромагнитного поля в механическую работу.

Интерес к соединениям типа РЗЭ – 3d-элемент с этих точек зрения резко возрос в начале 1970-х гг. после обнаружения американским физиком А. Кларком с коллегами из Национальной лаборатории военно-морского флота США гигантской анизотропной магнитострикции при комнатной температуре у некоторых соединений типа  $RFe_2$ . Позднее практически все бинарные и тройные интерметаллиды подвергались проверке на предмет существования у них высоких магнитострикционных свойств. Вместе с тем большинство полученных сведений о величине анизотропной магнитострикции носили оценочный характер и не обладали необходимой полнотой; исследователи изучали либо поликристаллические образцы тех или иных интерметаллидов, либо при исследованиях использовались недостаточно сильные магнитные поля и узкий интервал температур измерений анизотропной магнитострикции.

Ниже мы рассмотрим магнитострикционные свойства ряда соединений типа РЗЭ – 3d-элемент, сведения о которых получены из измерений на монокристаллических образцах в работах сотрудников Уральского и Саутгемптонского (Великобритания) универси-

тетов, выполненных в период с 1980 по 1984 г. Измерения производились с помощью накладного тензорезистора в импульсном магнитном поле с максимальной напряженностью до 150 кЭ. Для этих целей использовались малогабаритные пленочные тензорезисторы с малой площадью активной зоны. Площадь активной зоны применяемых тензорезисторов составляла  $1,5 \times 1,2 \text{ мм}^2$ , что позволяет исследовать магнитострикцию на монокристаллических образцах сравнительно малых размеров (1,5–2,0 мм). Необходимость применения при измерениях магнитострикции образцов малого размера диктуется характером используемого магнитного поля – короткий импульс длительностью  $\sim 20$  мс. При такой длительности импульса поля глубина его проникновения в образец РЗ-интерметаллида не превышает 3–5 мм. Размеры же образцов в 1–2 мм гарантировали их намагничивание в импульсных магнитных полях такой длительности.

### 15.1. Концентрационные и температурные зависимости констант анизотропной магнитострикции в системе интерметаллидов $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Co}_{17}$

Исследование анизотропной магнитострикции (АМ) соединенной системы  $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Co}_{17}$  имело цель установления природы этого явления в подрешетке РЗ-ионов, определения величин суммарных вкладов в результирующую магнитострикцию от ионных подсистем Co и Sm и получения дополнительной информации о характере процесса намагничивания таких двухподрешеточных интерметаллидов в направлении трудных осей в базисной плоскости кристалла. Для математического описания самого явления магнитострикции в этих соединениях, исходя из типа их кристаллической структуры (гексагональный или ромбоэдрический), была использована ранее упоминавшаяся формула А. Кларка с четырьмя константами анизотропной магнитострикции –  $\lambda_1^{\alpha,2}$ ,  $\lambda_2^{\alpha,2}$ ,  $\lambda^{\gamma,2}$  и  $\lambda^{\epsilon,2}$ .

На рис. 53 представлены полевые зависимости продольной ( $\lambda_{aa}$ ) и поперечной ( $\lambda_{ac}$ ) магнитострикции образцов соединений  $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Co}_{17}$  при  $T = 77$  К при намагничивании в трудном направлении (ось  $a$ ). Их рассмотрение позволяет однозначно заключить, что в процессе намагничивания образцы высокоанизотропных соединений (составы с  $x = 1, 0; 0,8; 0,6$ ) испытывают знакопеременную деформацию, свидетельствующую о некогерентном вращении векторов намагниченности подрешеток Sm и Co, т. е. нарушении их взаимной ориентации в некотором интервале значений приложенного магнитного поля (эффект деформации их магнитной структуры).

Существование данного эффекта только при измерении кривой намагничивания можно и не заметить. Оно, как было показано выше, проявляется в отклонении хода  $M(H)$  в направлении оси трудного намагничивания от прямой линии, если при этом в энергии МКА обеих подрешеток только константы МКА  $K_1$  не равны нулю. Однако априори об этом обстоятельстве не известно, и поэтому возникновение такого отклонения можно отнести к «работе» констант МКА более высокого порядка. При измерении же магнитострикции это явление благодаря разному знаку вкладов в  $\Delta M$  от подрешеток Sm и Co отчетливо просматривается и служит весьма наглядным и убедительным доказательством возникновения неколлинеарности между их магнитными моментами.

Величины констант магнитострикции  $\lambda_2^{\alpha,2}$  и  $\lambda^{\gamma,2}$  у сильноанизотропных (богатосамариевых) интерметаллидов в низкотемпературной области оказались зависимыми от способа их определения (от направления приложенного поля в базовой плоскости) и, следовательно, не являются константами в буквальном смысле этого слова (различие в величинах достигает 20–30 % для  $\lambda_2^{\alpha,2}$  и 100–200 % для  $\lambda^{\gamma,2}$ ). Однако этот результат не является неожиданным, поскольку используемое описание явления анизотропной магнитострикции справедливо только для «цилиндрических» кристаллов.

Концентрационные зависимости констант магнитострикции при тех температурах, когда они надежно определяются из измерений для всех составов системы, носят линейный характер (рис. 54).

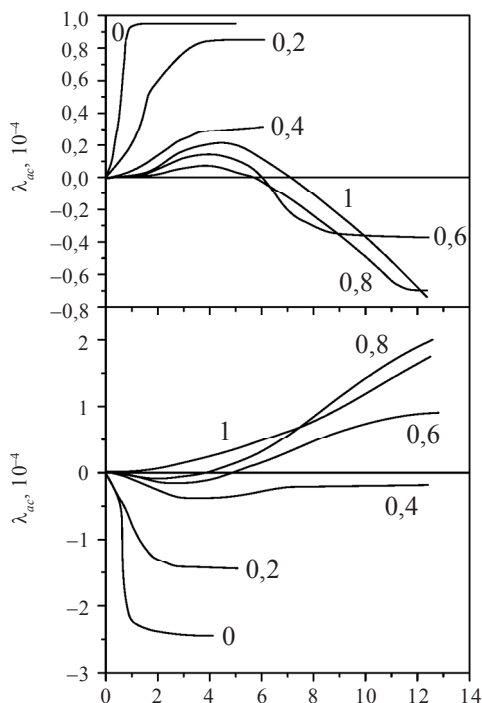


Рис. 53. Полевые зависимости продольной ( $\lambda_{aa'}$ ) и поперечной ( $\lambda_{ac}$ ) магнитострикции образцов соединений  $(\text{Sm}_x \text{Y}_{1-x})_2 \text{Co}_{17}$  при  $T = 77 \text{ K}$ . Цифра указывает концентрацию Sm

Тенденция их линейного изменения наблюдается и при низкой температуре. Эти данные свидетельствуют об одноионной природе анизотропной магнитострикции в подсистеме ионов Sm, для которой присуща и одноионная природа МКА. Экстраполяция экспериментальных данных на  $x = 1,0$  позволила установить величины констант анизотропной магнитострикции интерметаллида  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  при  $T = 5 \text{ K}$  (табл. 26). Выяснилось, что константы АМ  $\lambda_1^{\alpha,2}$  и  $\lambda_2^{\alpha,2}$  у редкоземельной и кобальтовой подсистем имеют разные знаки, поэтому результирующие величины этих констант у соединения  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  в несколько раз уступают таковым в чистых РЗМ или в  $\text{RFe}_2$  (будет показано ниже).

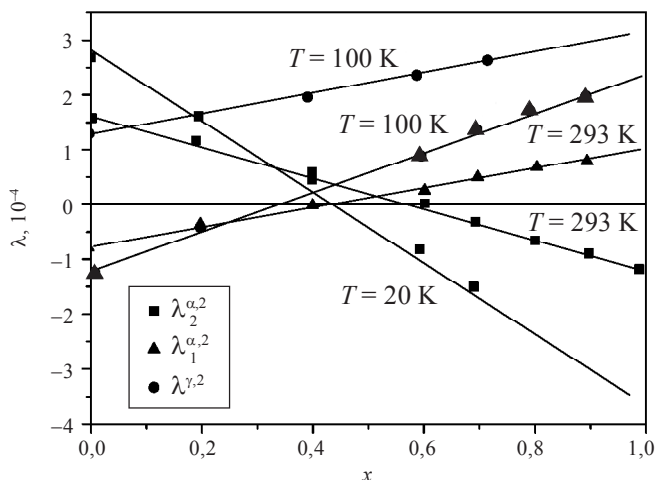


Рис. 54. Концентрационные зависимости констант анизотропной магнитострикции  $\lambda_1^{\alpha,2}$ ,  $\lambda_2^{\alpha,2}$ ,  $\lambda_{\gamma}^2$  в системе  $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Co}_{17}$  при разных температурах

Т а б л и ц а 26

**Величины констант магнитострикции монокристалла соединения  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  и вклады от Sm- и Co-подрешеток в эти величины**

$T, \text{K}$	$\lambda_{\gamma}^2$	$\lambda_{\text{Co}}^{\gamma,2}$	$\lambda_{\text{Sm}}^{\gamma,2}$	$\lambda_1^{\alpha,2}$	$\lambda_{\text{Co}}^{\alpha,2}$	$\lambda_{\text{Sm}}^{\alpha,2}$	$\lambda_2^{\alpha,2}$	$\lambda_{\text{Co}}^{\alpha,2}$	$\lambda_{\text{Sm}}^{\alpha,2}$
5	200(a)	150	50(a)	240	-120	360	-330(a)	270	-600(a)
5	320(b)		170(b)				-400(b)		-670(b)
293	155	95	60	110	-80	190	-120(a)	160	-280(a)
293							-150(b)		-310(b)

Другим доказательством одноионной природы анизотропной магнитострикции в подрешетке ионов Sm служит возможность описания температурной зависимости ее вклада в константу  $\lambda_2^{\alpha,2}$  интерметаллидов указанной системы  $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Co}_{17}$  функцией  $L_2^J(X)$ , которая, как это было показано в разделе 14, хорошо описывает

температурный ход коэффициента  $k_{\text{Sm}}^0$ . Это хорошо видно из рис. 55, на котором представлены экспериментальные данные о температурной зависимости  $\lambda_2^{\alpha,2}(T)$  у соединений этой системы и расчетные значения (сплошная линия) в предположении об аддитивности подрешеточных вкладов и неизменности кобальтового вклада во всех соединениях. При этом «привязка»  $L_2^J(X)$  к экспериментальным данным сделана только в одной точке при  $T = 293$  К.

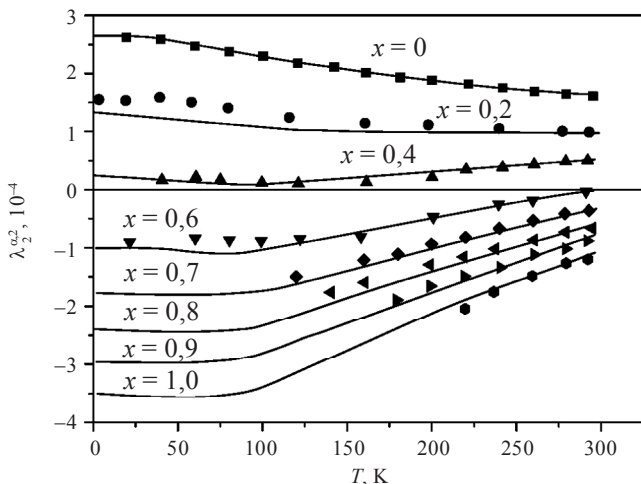


Рис. 55. Температурные зависимости константы магнитострикции  $\lambda_2^{\alpha,2}(T)$  соединений  $(\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x/2})\text{Co}_{17}$ : точки – эксперимент; линии – расчет по формуле  $\lambda_2^{\alpha,2}(T) = \lambda_2^{\alpha,2}(T)_{\text{Co}} + \lambda_2^{\alpha,2}_{\text{Sm}}(293) \cdot L_2^J(T)/L_2^J(293)$

## 15.2. Анизотропная магнитострикция соединений $\text{R}_2\text{Co}_{17}$

Вслед за вопросом о природе магнитострикции в подрешетке РЗЭ встает вопрос о механизме ее возникновения. Естественно было предположить, что он идентичен таковому в чистых РЗМ, т. е. порождается электростатическим взаимодействием отрица-

тельно заряженной несферичной 4f-электронной оболочки с кристаллическим полем решетки. Это взаимодействие вносит ощутимый вклад в полную энергию кристалла и обуславливает смещение атомов при повороте несферичного 4f-электронного слоя вслед за сменой ориентации магнитного момента. Выше при рассмотрении магнитострикции в чистых РЗМ было показано, что зависимость знаков и величин констант магнитострикции в ряду РЗМ по механизму кристаллического поля хорошо описывается следующим соотношением:

$$\lambda^{\gamma,2}(0) = D(x, V_n, E_i) \alpha J \left( J - \frac{1}{2} \right) \langle r_f^2 \rangle, \quad (80)$$

где  $D$  – коэффициент, учитывающий тип структуры, кристаллическое поле, упругие свойства кристалла;  $\alpha$  – параметр Эллиотта – Стивенса;  $J$  – квантовое число полного механического момента 4f-электронной оболочки;  $r_f$  – ее радиус.

Предполагая, что вклад подрешетки Со одинаков во всех соединениях, можно предсказать величину любой константы анизотропной магнитострикции в ряду соединений  $R_2Co_{17}$ , сделав привязку к экспериментально найденной величине этой константы в любом из них. Такой прогноз сделан для константы анизотропной магнитострикции  $\lambda_2^{\alpha,2}$  для  $T = 0$  на основе экспериментально установленной величины этой константы в  $Sm_2Co_{17}$ . Его результаты представлены в табл. 27.

Видно, что у некоторых соединений (например, с Ce, Pr, Tb) в области низких температур следует ожидать высокой величины константы АМ  $\lambda_2^{\alpha,2}$ . Экспериментальная проверка прогноза затруднялась существованием у этих соединений значительной МКА и необходимостью приложения сильного магнитного поля для достижения насыщения. В табл. 27 приводятся только данные эксперимента, не вызывающие сомнений в их достоверности. Из табл. 27 видно, что знак вклада в эту константу АМ от подрешетки РЗЭ действительно неодинаков и коррелирует со знаком параметра Эллиотта – Стивенса  $\alpha$ . Экспериментальные данные о величине  $\lambda_2^{\alpha,2}$  в  $R_2Co_{17}$



**Экспериментально определенные значения константы  
анизотропной магнитострикции  $\lambda_2^{\alpha,2}$  соединений  $R_2Co_{17}$   
при разных температурах и прогноз ее величины  
по механизму кристаллического поля  
при  $T = 0$  К (в единицах  $10^{-6}$ )**

$R$	$T = 293$ К	$T = 150$ К	$T = 78$ К	$T = 5$ К	Прогноз $T = 0$ К	Параметр Эллиотта – Стивенса $\alpha$
Y	120	170	200	270	0	0
Ce	–	–	–	–	1 530	–0,0571
Pr	800	1 000	1 460	1 500	860	–0,0105
Nd	360	450	540	700	700	–0,064
Sm	–120	–290	–360	–400	–400	0,0413
Gd	170	250	300	–	0	0
Tb	230	–	–	–	1 200	–0,0101
Dy	240	–	–	–	1 160	–0,0063
Ho	200	250	260	–	610	–0,0022
Er	160	170	130	–	–60	0,0025
Tm	170	200	200	–	–510	0,0101
Lu	160	180	210	–	0	0

при  $T = 5$  К в литературе отсутствуют. Это связано с их высокой МКА. Здесь оказалось возможным определить только знак редкоземельного вклада по температурной зависимости этой константы. Выяснилось, что он положительный в соединениях с Tb, Dy, Ho и отрицательный с Er и Tm. Таким образом, эти экспериментальные данные находятся в качественном согласии с прогнозируемыми, подтверждая происхождение анизотропной магнитострикции в подсистеме РЗЭ ионов по механизму КП.

### 15.3. Анизотропная магнитострикция соединений $\text{Er}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$

Изучение магнитострикции образцов соединений типа  $\text{R}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  представляло интерес по следующим причинам: 1) выяснение роли атомов 3d-элемента в ее формировании; 2) получение дополнительной информации о природе АМ в подсистеме РЗЭ; 3) выяснение влияния на величину АМ и ее полевые зависимости индуцируемого магнитным полем ориентационного магнитного фазового перехода в некоторых таких системах.

Конкретно с такой целью была выбрана система  $\text{Er}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ , поскольку ранее на ней изучали концентрационные зависимости других магнитных констант и, что весьма актуально, имелись монокристаллы всего концентрационного ряда.

На рис. 56–59 представлены экспериментально измеренные полевые зависимости поперечной магнитострикции  $\lambda_{ac}(H)$  образцов этой системы до  $x \leq 0,6$ , а на рис. 60–61 – продольной магнитострикции  $\lambda_{cc}(H)$  для соединений с  $x \geq 0,8$ .

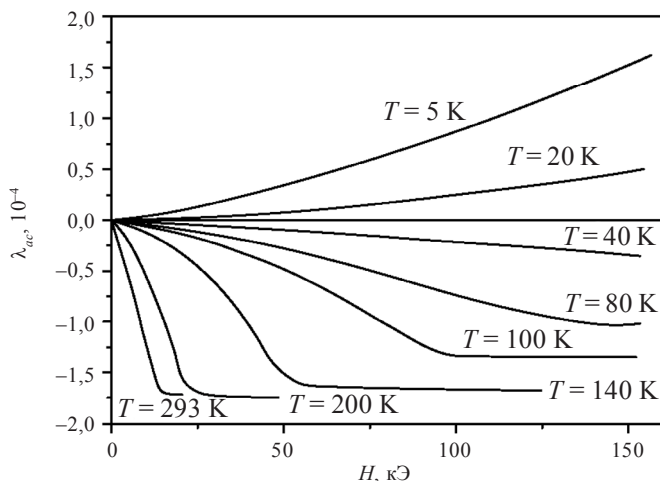


Рис. 56. Полевые зависимости поперечной магнитострикции  $\lambda_{ac}(H)$  монокристаллов соединений  $\text{Er}_2\text{Co}_{17}$  при разных температурах

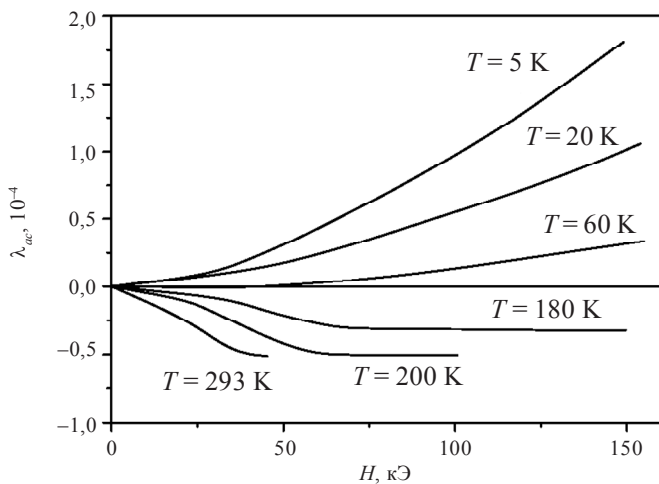


Рис. 57. Полевые зависимости поперечной магнитострикции  $\lambda_{ac}(H)$  монокристаллов соединений  $\text{Er}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{17}$  при разных температурах

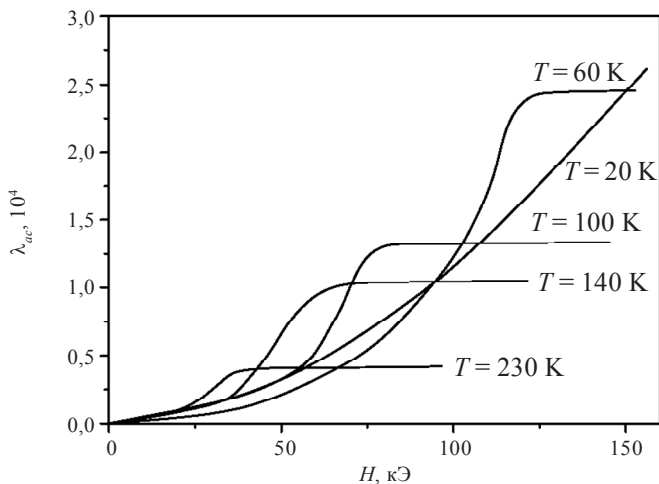


Рис. 58. Полевые зависимости поперечной магнитострикции  $\lambda_{ac}(H)$  монокристаллов соединений  $\text{Er}_2(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{17}$  при разных температурах

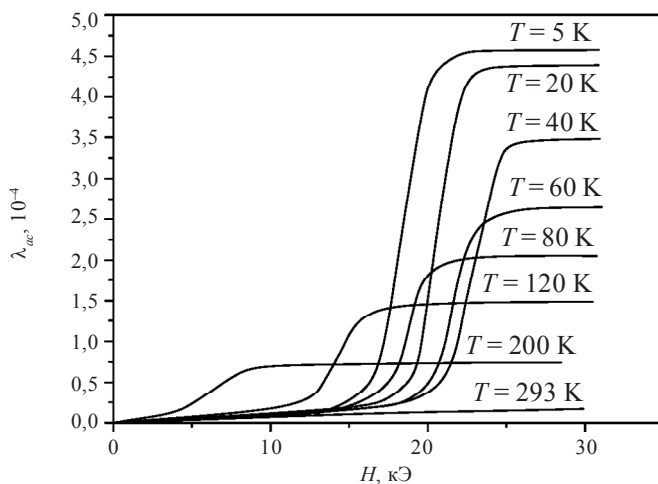


Рис. 59. Полевые зависимости поперечной магнитострикции  $\lambda_{ac}(H)$  монокристаллов соединений  $\text{Er}_2(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_{17}$  при разных температурах

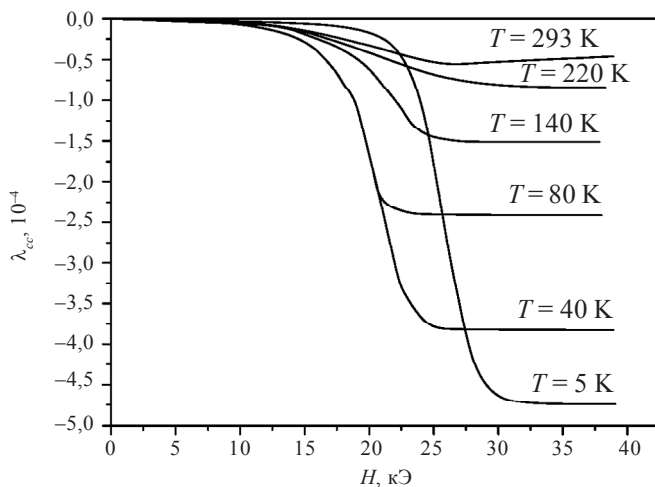


Рис. 60. Полевые зависимости продольной магнитострикции  $\lambda_{cc}(H)$  монокристаллов соединений  $\text{Er}_2(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{17}$  при разных температурах

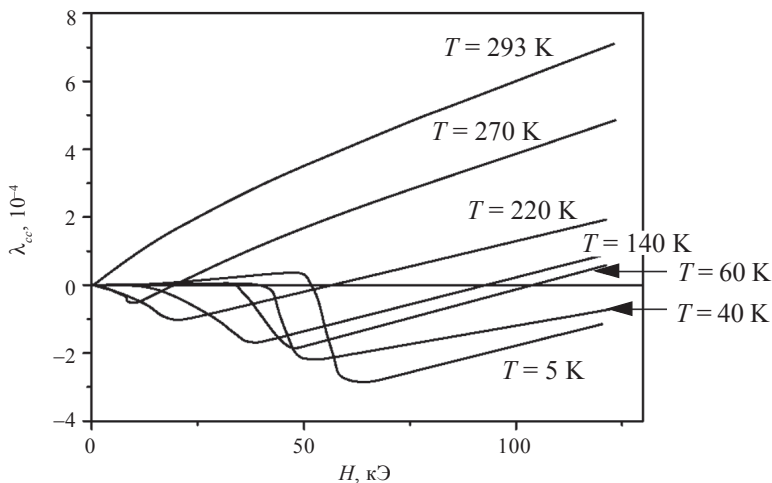


Рис. 61. Полевые зависимости продольной магнитострикции  $\lambda_{cc}(H)$  монокристаллов соединений  $\text{Er}_2\text{Fe}_x$  при разных температурах

Видно, что знаки магнитострикционных вкладов от подсистем и 3d-ионов и ионов Er при  $x \leq 0,2$  различны; при низких температурах превалирует вклад от подсистемы Er, тогда как при повышенных – от подсистемы 3d-ионов. При низких  $T$  даже магнитное поле напряженностью 150 кЭ недостаточно для доведения этих образцов до магнитострикционного насыщения, что свидетельствует об их высокой МКА и деформации магнитной структуры. Это обстоятельство не позволяет определить величину константы  $\lambda_2^{\alpha_2}$  Er подсистемы. Можно лишь только утверждать, что она отрицательная и имеет порядок величины  $10^{-4}$ , что согласуется с прогнозом АМ по механизму КП (см. табл. 27). Резкое уменьшение величины вклада Er с ростом  $T$  свидетельствует о быстром магнитном разупорядочении подрешетки ионов Er из-за относительно низкой величины параметра междоузельного обменного взаимодействия  $\xi_0$  (см. табл. 20). С ростом концентрации Fe его величина возрастает, что наряду со снижением МКА в подсистеме 3d-ионов обеспечивает доминирование вклада Er в АМ при более высоких температурах.

В соединениях с  $x \geq 0,4$  состояние насыщения  $\lambda_{ac}(H)$  достигается при всех температурах в полях 150 кЭ, что позволяет экспериментально определить константу  $\lambda_2^{\alpha,2}$  и сравнить ее температурное изменение с теоретической зависимостью по модели одноионной АМ. Такое сравнение проведено на рис. 62 для составов с  $x = 0,6$  и  $x = 0,8$ . Для соединения с  $x = 1,0$  ( $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ ) такого построения не проводилось, так как в экспериментальных зависимостях  $\lambda_{cc}(H)$  помимо вклада от АМ присутствует вклад от парапроцесса в подсистеме ионов Fe. Хорошо видно, что функция  $L_2^{7,5}(\xi_0 m_d(T)/T)$  прекрасно описывает экспериментальные данные по  $\lambda_2^{\alpha,2}(T)$ , что в очередной раз подтверждает одноионную природу АМ в подсистеме ионов Er.

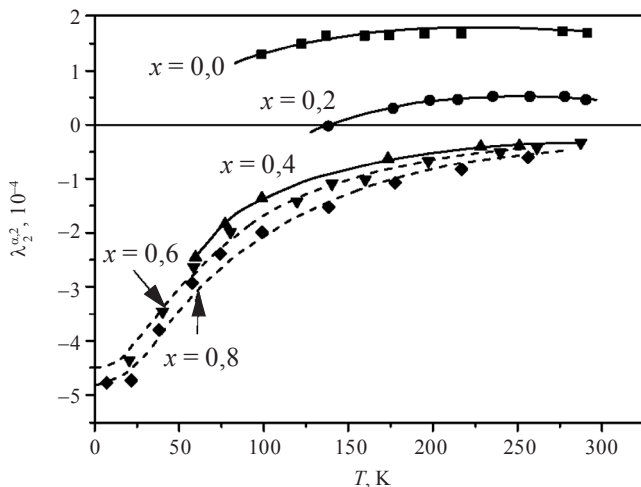


Рис. 62. Температурные зависимости константы магнитострикции  $\lambda_2^{\alpha,2}$  соединений  $\text{Er}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ :

точки и проведенные по ним сплошные линии – эксперимент, штриховые – аппроксимация теоретической зависимостью  $L_2^{7,5}(\xi_0 \cdot m_d(T)/T)$

## 15.4. Анизотропная магнитострикция монокристаллов редкоземельных соединений типа $RT_2$

Соединения редкоземельных и 3d-элементов со структурой фаз Лавеса типа  $RT_2$  оказались наиболее интересными магнетиками в плане создания на их основе высокомагнитострикционных материалов (ВММ). Величина анизотропной магнитострикции в ряде соединений  $RFe_2$  оказалась столь заметной, что могла приводить к нарушению типа симметрии кубической решетки и регистрировалась рентгенографическим методом по расщеплению дифракционных линий с индексами  $hkl$  от кристаллографической плоскости (111). В частности, этим методом была определена величина константы АМ  $\lambda_{111}$  для соединений  $SmFe_2$ ,  $TbFe_2$  и  $TmFe_2$ . Для других интерметаллидов изменений профиля рентгеновских линий не выявлялось, и на этом основании был сделан вывод, что величина АМ в них не превышает  $10^{-4}$ . Как показали сотрудники проблемной научно-исследовательской лаборатории постоянных магнитов УрГУ А. В. Андреев и С. М. Задворкин в начале 1980-х гг., использование монокристаллов  $RFe_2$  позволяет существенно повысить чувствительность рентгеновского метода определения констант магнитострикции, а при использовании термокамеры – специально изготовленной приставки к рентгеновскому дифрактометру – определить величины констант  $\lambda_{111}$  и  $\lambda_{100}$  и их температурные зависимости для целой группы соединений типа  $RT_2$ . АМ этих образцов измерялась также и с применением тензорезисторов.

На рис. 63 представлены результаты измерений константы АМ  $\lambda_{111}$  соединения  $ErFe_2$  тензометрическим и рентгеновским методами. Как видно, они с точностью до погрешности измерения совпадают. Экстраполяция хода зависимостей  $\lambda_{111}(T)$  на  $T = 0$  дает значение  $\lambda_{111}(0) = -1,85 \cdot 10^{-3}$ , что сопоставимо по величине с магнитострикцией чистых РЗМ при низких  $T$ . Было найдено, что экспериментально установленная температурная зависимость  $\lambda_{111}(T)$  прекрасно описывается функцией  $L_2^{7,5}(\xi_0 m_d(T)/T)$  (сплошная линия на рис. 63) и однозначно свидетельствует об одноионной природе АМ в R-подрешетке также и в соединениях стехиометрии  $RT_2$ .

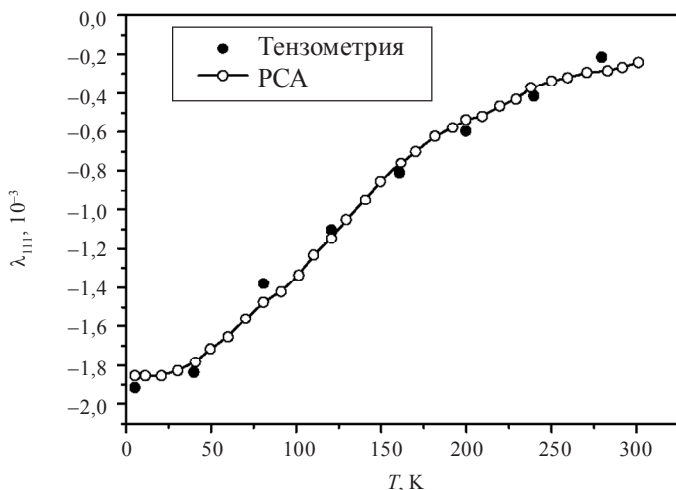


Рис. 63. Температурная зависимость константы магнитострикции  $\lambda_{111}$  монокристалла соединения  $\text{ErFe}_2$ :

светлые точки – данные рентгеновских измерений; темные точки – данные тензометрических измерений; сплошная линия – аппроксимация экспериментальной зависимости теоретической кривой  $\lambda_{111}(T) = \lambda_{111}(0)L_2^{7,5}(\xi_0 \cdot m_d(T)/T)$

С учетом значения  $\lambda_{111}(0) = -1,85 \cdot 10^{-3}$  для  $\text{ErFe}_2$  в качестве «реперной точки» и формулы (80), ранее применявшейся для прогноза величины константы АМ  $\lambda_2^{\alpha,2}$  в соединениях  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  по механизму КП, был произведен расчет значения  $\lambda_{111}(0)$  всего ряда соединений  $\text{RFe}_2$ . Результаты этого расчета в сравнении с экспериментально определенными величинами этой константы приведены в табл. 28.

Из таблицы видно, что, несмотря на очевидную приближенность такого расчета, в целом наблюдается неплохое согласие расчетных значений с данными эксперимента. Таким образом, можно утверждать, что и в серии соединений  $\text{RFe}_2$  механизм АМ по модели КП дает вполне удовлетворительный прогноз величины константы  $\lambda_{111}(0)$ .



**Экспериментально определенные и рассчитанные  
по механизму КП константы анизотропной магнитострикции  
 $\lambda_{111}(0)$  и  $\lambda_{100}(0)$  соединений  $RFe_2$  (в единицах  $10^{-6}$ )**

R	Ce	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
$\lambda_{111}(0)$									
Теория	7 120	3 315	2 400	–3 790	5 240	5 020	1 930	–1 850	–4 430
Эксперимент	–	–	–	–2 300	4 400	3 000	800	–1 850	–3 620
$\lambda_{100}(0)$									
Теория	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Эксперимент	–	–	–	–	–	–30	–600	–	–

Иначе выглядит ситуация с константой анизотропной магнитострикции  $\lambda_{100}(0)$ . Теоретически было показано, что симметрия ближайшего окружения R-иона в решетке типа  $MgCu_2$  такова, что взаимодействие его 4f-электронной оболочки с кристаллическим полем решетки не вызывает при упорядочении магнитных моментов R-ионов в направлении  $[100]$  дополнительной деформации решетки, приводящей к тетрагональным искажениям. Однако выполненные измерения  $\lambda_{100}$  на монокристаллах таких соединений, как  $DyFe_2$  и  $HoFe_2$ , свидетельствуют об обратном (см. табл. 28). Константы  $\lambda_{100}(0)$  у этих соединений имеют практически тот же порядок величины, что и  $\lambda_{111}(0)$ .

Температурный ход этих констант не описывается функцией  $L_2^J(\xi_0 m_d(T)/T)$ , как это имеет место по отношению к  $\lambda_{111}(T)$  (рис. 64–65). Это означает, что механизм кристаллического поля в подрешетке R-ионов действительно не срабатывает, когда речь касается  $\lambda_{100}$ , и ее происхождение обусловлено иной причиной. Было сделано предположение, что ее возникновение связано с подрешеткой Fe. Проведенные измерения магнитострикции поликристаллического  $LuFe_2$  подтвердили эту гипотезу. Магнитострикция в этом соединении оказалась на уровне  $10^{-4}$ , т. е. она обусловлена целиком подрешеткой

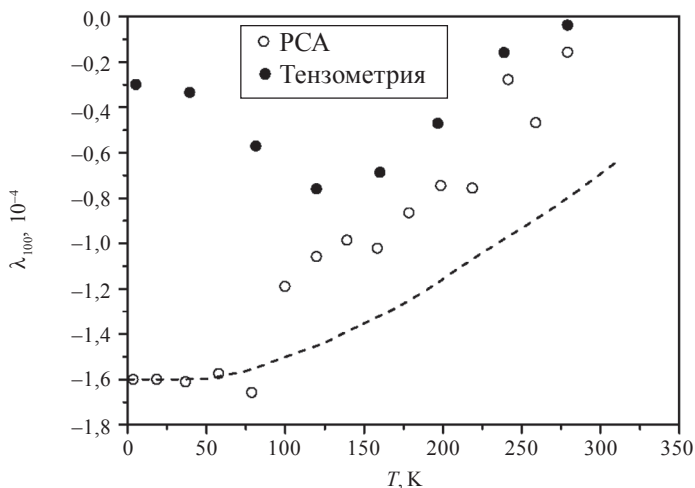


Рис. 64. Экспериментально определенные температурные зависимости константы магнитострикции  $\lambda_{100}$  монокристаллов соединений  $\text{DyFe}_2$ :

темные точки – данные рентгеновских измерений; светлые точки – данные тензометрических измерений; пунктирные линии – прогнозируемые зависимости в рамках одноионной модели магнитострикции R-подрешетки

ионов Fe, поскольку атомы лютетия не имеют собственного магнитного момента.

Как и в случае одноосных соединений, представляло интерес изучение величины АМ кубических соединений типа  $\text{RFe}_2$  при замещении Fe на Co. Такие исследования были выполнены в проблемной научно-исследовательской лаборатории постоянных магнитов УрГУ В. Н. Москалевым на примере системы  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ . На рис. 66 и 67 показаны концентрационная и температурные зависимости константы АМ  $\lambda_{111}$  для этой системы соответственно. Видно, что абсолютная величина  $\lambda_{111}(0)$  увеличивается с  $1,85 \cdot 10^{-3}$  до  $2,5 \cdot 10^{-3}$  при полном замещении Fe на Co. Температурный же ход  $\lambda_{111}(T)$  хотя качественно выглядит одинаково для всех образцов с разными  $x$ , начиная с составов с  $x > 0,4$  перестает описываться функцией  $L_2^{7,5}(\xi_0 m_d(T)/T)$ . Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что ионы Co приносят дополнительный вклад в константу

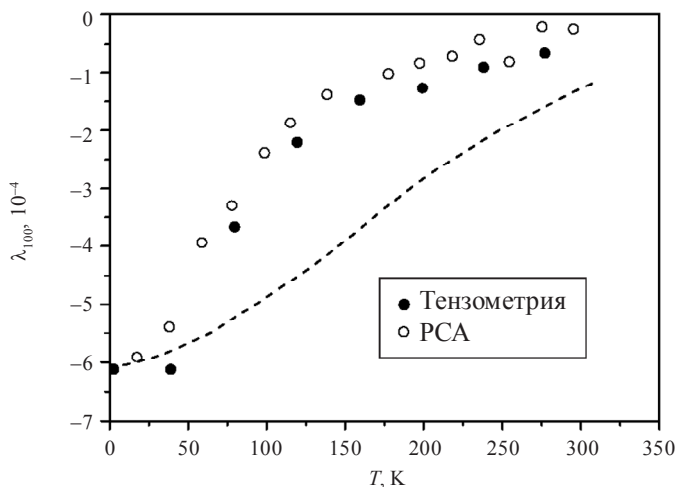


Рис. 65. Экспериментально определенные температурные зависимости константы магнитострикции  $\lambda_{100}$  монокристаллов соединений  $\text{HoFe}_2$ : темные точки – данные рентгеновских измерений; светлые точки – данные тензометрических измерений; пунктирные линии – прогнозируемые зависимости в рамках одноионной модели магнитострикции R-подрешетки

$\lambda_{111}$ , совпадающий по знаку с таковым для подсистемы ионов Er. Выше было показано, что подрешетка Co вносит свой довольно заметный вклад в АМ соединений с большей молярной долей атомов 3d-элемента. Представляется, что это связано с частичным размораживанием орбитальных моментов атомов Co, приводящим к несферичности 3d-электронного облака. При повороте такого облака в решетке кристалла окружающие атомы вынуждены «раздвигаться», вызывая АМ. Этот механизм, по-видимому, аналогичен таковому для R-ионов.

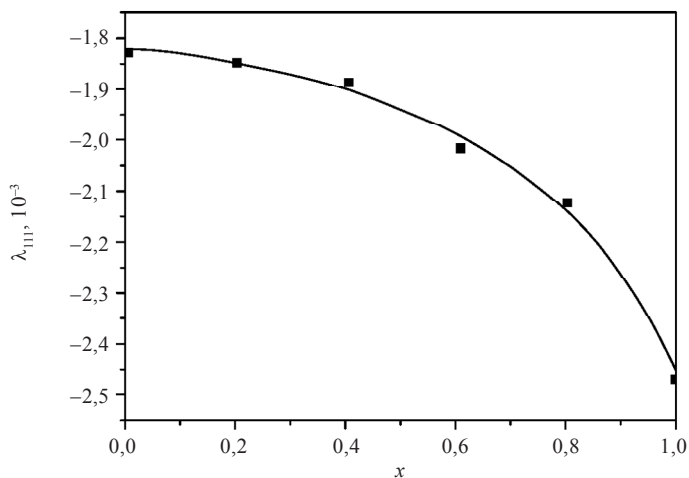


Рис. 66. Концентрационная зависимость константы магнитострикции  $\lambda_{111}$  монокристаллов соединений  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$

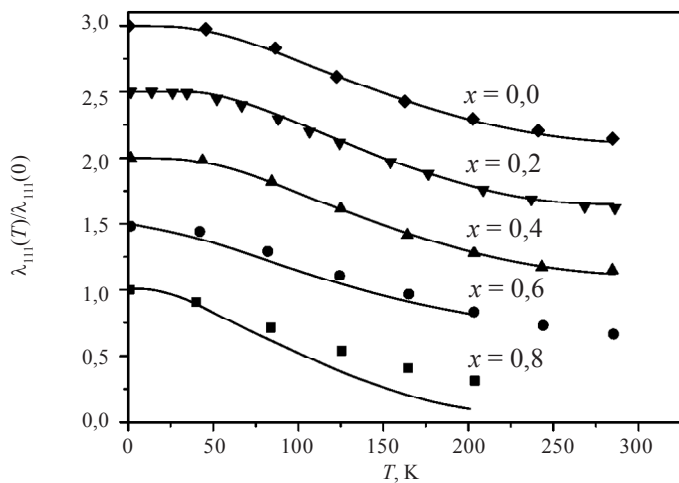


Рис. 67. Температурная зависимость константы магнитострикции  $\lambda_{111}$  монокристаллов соединений  $\text{Er}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ : точки – эксперимент; линии – аппроксимация теоретической зависимости в рамках одноионной модели магнитострикции Ег-подрешетки

## 15.5. Магнитострикционные материалы на основе соединений типа $RT_2$

Высокие величины констант магнитострикции  $\lambda_{111}(0)$  и  $\lambda_{100}(0)$  у ряда соединений  $RFe_2$  в сочетании с высокой температурой Кюри явились отправным моментом в попытках разработать на их основе новые высокомагнитострикционные сплавы для преобразователей электромагнитной энергии в механическую работу. Из табл. 28 видно, что наилучшим «кандидатом» в высокомагнитострикционные сплавы является интерметаллид  $TbFe_2$ . Однако, как показали эксперименты, в литом материале такого интерметаллида высокие величины магнитострикционной деформации при комнатной температуре реализуются в полях порядка 10–15 кЭ, что как минимум на порядок выше максимальных значений магнитного поля в типичных магнитострикционных преобразователях на основе сплавов 3d-металлов (пермендюра) (100–500 Э).

Столь трудное магнитное насыщение этого материала связано с высокой собственной коэрцитивностью его доменных границ, обусловленной, в свою очередь, высокой плотностью их граничной энергии из-за большой величины констант  $K_1$  и  $K_2$  у  $TbFe_2$  даже при комнатной температуре. Уменьшить их величины оказалось возможным путем приготовления квазибинарного интерметаллида  $(Tb, Dy)Fe_2$ . Разные знаки констант МКА  $K_1$  и  $K_2$  у соединений  $TbFe_2$  и  $DyFe_2$  и в то же время одинаковый знак  $\lambda_{111}$  позволили А. Кларку с коллегами из лаборатории ВМС США в 1980-е гг. «сконструировать» квазибинарный сплав состава  $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_2$ , названный ими «Terfenol», с гораздо большей, чем у  $TbFe_2$ , магнитной проницаемостью в малых и средних полях и, следовательно, большей величиной  $d\lambda/dH$ .

Этот состав был найден эмпирическим путем. Однако полученные сведения о типе МКА и величинах констант МКА и АМ в  $RFe_2$ , их температурных зависимостях и возможности адекватного описания последних теоретическими формулами позволяют, используя принцип суперпозиции вкладов, вести поиск составов многокомпонентных систем с требуемыми потребительскими свойствами

расчетным путем. Такая работа применительно к высокомагнитострикционным сплавам на основе  $RFe_2$  была выполнена одним из авторов настоящего пособия (Н. В. Кудреватых) совместно с В. Н. Москалевым также в 1980-е гг. Нами были рассчитаны температурные зависимости констант МКА  $K_1$  и  $K_2$  у соединений  $TbFe_2$  и  $DyFe_2$  в районе комнатной температуры в результате использования температурных функций  $L_4^J(X)$  и  $L_6^J(X)$  для каждого типа РЗЭ (см. раздел 14) и были построены концентрационные зависимости величин констант МКА  $K_1$  и  $K_2$  в системе  $(Tb_{1-x}Dy_x)Fe_2$  при  $T = 293$  К с учетом магнитоупругого вклада в константу  $K_1$  (рис. 68–69). Было найдено, что  $K_1 = 0$  при  $x = 0,67$ , а  $K_2 = 0$  при  $x = 0,44$ . «Критический» состав, при котором происходит концентрационный ориентационный переход ОЛН от направления  $[111]$  к направлению  $[100]$ , т. е. когда  $|K_2| = 9K_1$ , соответствует значению  $x = 0,69$ , что практически совпадает с найденным эмпирическим значением  $x = 0,7$  для сплава «Terfenol».

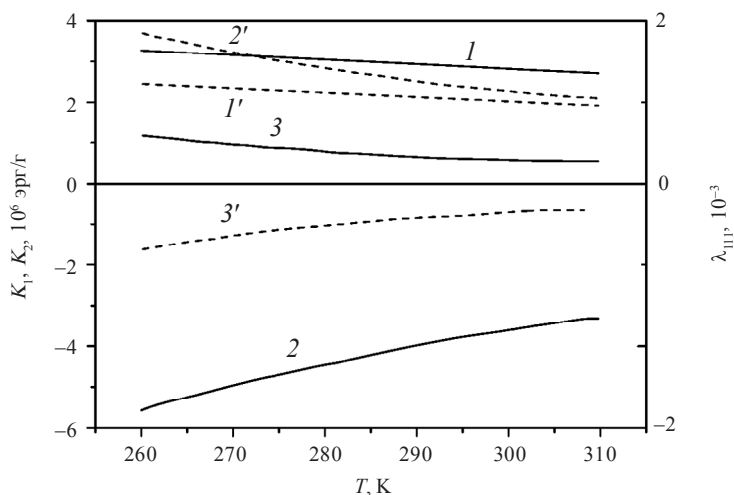


Рис. 68. Рассчитанные по одноионной модели температурные зависимости константы магнитоstriction  $\lambda_{111}(T)$  и констант МКА  $K_1$  и  $K_2$  соединений  $TbFe_2$  и  $DyFe_2$  в районе комнатной температуры: 1 и 1' –  $\lambda_{111}(T)$ ; 2 и 2' –  $K_1(T)$ ; 3 и 3' –  $K_2(T)$ ; цифры со штрихом –  $DyFe_2$

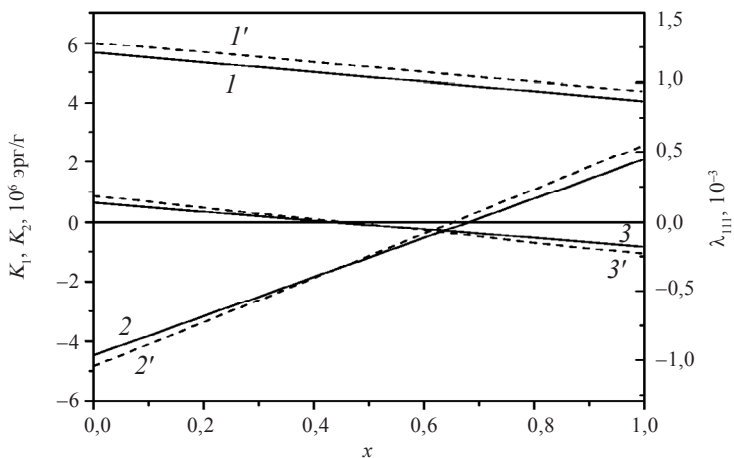


Рис. 69. Рассчитанные по одноионной модели концентрационные зависимости константы магнитострикции  $\lambda_{111}(x)$  и констант МКА  $K_1$  и  $K_2$  соединений  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{Fe}_2$  (цифры без штриха) и  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_2$  при  $T = 293 \text{ K}$

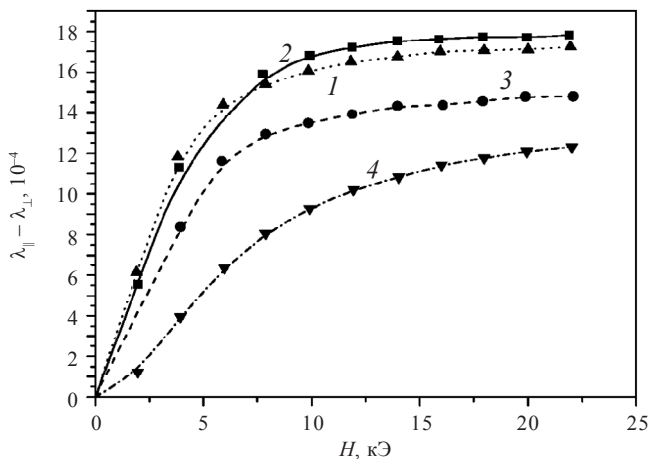


Рис. 70. Полевые зависимости магнитострикции поликристаллических образцов соединений:  
 $1 - (\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})\text{Fe}_2$ ;  $2 - (\text{Tb}_{0.35}\text{Dy}_{0.65})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_2$ ;  $3 - (\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_2$ ;  
 $4 - (\text{Tb}_{0.25}\text{Dy}_{0.75})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_2$

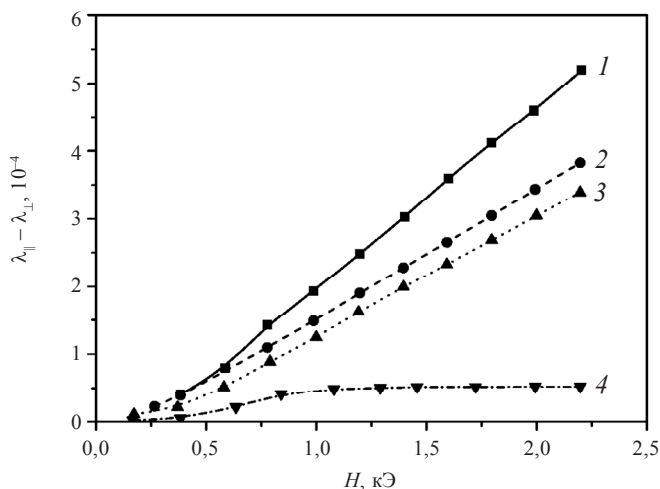


Рис. 71. Начальные участки кривых магнитострикции металлокерамических (спеченных из порошков) образцов соединений:

1 –  $(\text{Tb}_{0,35}\text{Dy}_{0,65})(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2$ ; 2 –  $(\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7})(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2$ ; 3 –  $(\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7})\text{Fe}_2$ ; 4 – металлического никеля в форме диска во внешнем магнитном поле

Успех этого прогнозирования воодушевил на поиск состава четверного сплава типа  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2$  с большей, чем у «Terfenol», величиной магнитострикции насыщения при  $T = 293$  К. Мотивом для такого поиска была большая величина среднего атомного магнитного момента 3d-атома в подрешетке Fe – Co, что, как нами было ранее установлено, обеспечивает более высокую величину обменного поля, действующего со стороны подрешетки этих атомов на R-ионы. Это обстоятельство давало основание полагать, что при комнатной температуре в R-подрешетке будет более высокая степень магнитного порядка, а следовательно, и более высокая величина вклада в АМ по сравнению с таковым в бескобальтовом интерметаллиде.

Проведенный нами аналогичный расчет концентрационных зависимостей  $K_1(x)$ ,  $K_2(x)$  и  $\lambda_{111}(x)$  для системы соединений  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x)(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2$  для  $T = 293$  К и предположения равенства нулю вкладов в МКА и АМ от подрешетки 3d-элемента указал на боль-



шую величину  $\lambda_{111}(293)$  и сдвиг «критического» состава в сторону тербия ( $x = 0,65$ ). Выполненная нами экспериментальная проверка данного прогноза полностью подтвердила его результаты (рис. 70). Оказалось, что наибольшей величиной  $d\lambda/dH$  в области малых и средних полей обладает высокомагнитострикционный сплав с измененным в сравнении с «Terfenol» соотношением Tb/Dy, т. е. с увеличенным содержанием тербия  $(\text{Tb}_{0,35}\text{Dy}_{0,65})(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2$ . Выяснилось также, что этот материал химически более стоек и может успешно применяться для изготовления из него магнитострикторов по порошковой металлокерамической технологии (рис. 71). На состав этого сплава был получен патент (а. с. СССР № 704254).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее учебное пособие является весьма кратким изложением давно установленных экспериментальных данных по магнетизму редкоземельных элементов в свободном состоянии, в их твердой фазе – металле и сплавах и интерметаллических соединениях главным образом с железом и кобальтом. Вошедший в пособие материал является лишь «каплей в море» тех научных и практических сведений об этих объектах, накопившихся за годы, прошедшие после их открытия, изучения и использования на практике.

В этой связи авторы пособия при его написании абсолютно не претендовали на исчерпывающую полноту раскрытия названия пособия «Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений». Представленные в нем сведения следует рассматривать, скорее всего, как некоторые «зарисовки» к реально существующей и бурно развивающейся области науки и техники, связанной с изучением комплекса физико-химических свойств редкоземельных элементов и их использованием для создания практических функциональных магнитных материалов.

## СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. Бондарь М. Удивительная история редких земель [Электронный ресурс] // Редкие земли : журнал. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20130522/00008.html> (дата обращения: 22.09.2015).
2. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. Т. 7. С. 555–571.
3. U.S. Geological Survey : сайт. URL: <http://pubs.usgs.gov/of/1998/0219a/> (дата обращения: 22.09.2015).
4. Вонсовский С. В. Магнетизм. М. : Наука, 1971. 1032 с.
5. Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М. : Наука, 1980. 240 с.
6. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции : пер. с нем. М. : Наука, 1977.
7. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М. : Мир, 1974. 221 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1996. Т. 3. 992 с.
9. Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений / пер. с англ. Б. В. Шульгина ; под ред. С. В. Вонсовского. М. : Мир, 1974. 374 с.
10. Szpunar B. The local spin and orbital moments and the local magnetocrystalline anisotropy in intermetallic compounds // J. Less-Comm. Met. 1987. Vol. 127. P. 55–59.
11. Andoh Y, Fujii H, Fujiwara H. et al. Magnetization and Magnetocrystalline Anisotropy of  $Y_{1-x}R_xCo_5$  (R = Pr and Sm) Compounds // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. Vol. 51. P. 435–440.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

*Белов К. П.* Редкоземельные магнетики и их применение / К. П. Белов. М. : Наука, 1980. 240 с.

*Белов К. П.* Редкоземельные ферромагнетики и антиферромагнетики / К. П. Белов, М. А. Белянчикова, Р. З. Левитин и др. М. : Наука, 1965. 319 с.

*Бондарь М.* Удивительная история редких земель [Электронный ресурс] / М. Бондарь // Редкие земли : журнал. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20130522/00008.html> (дата обращения: 22.09.2015).

*Виноградов А. П.* Закономерности распределения химических элементов в земной коре / А. П. Виноградов // Геохимия. 1956. Т. 1. С. 6–52.

*Виноградов А. П.* Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А. П. Виноградов // Геохимия. 1962. Т. 7. С. 555–571.

*Волегов А. С.* Межзеренное обменное взаимодействие в наноструктурированных сплавах системы РЗМ – 3d-металл – бор и его роль в формировании их фундаментальных и гистерезисных магнитных свойств : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.11 / А. С. Волегов. Екатеринбург, 2012. 160 с.

*Вонсовский С. В.* Магнетизм / С. В. Вонсовский. М. : Наука, 1971. 1032 с.

*Вонсовский С. В.* Ферромагнетизм / С. В. Вонсовский, Я. С. Шур. Л. : ОГИЗ, 1948. 816 с.

Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1996. Т. 3. 992 с.

*Кудреватых Н. В.* Спонтанная намагниченность, магнитокристаллическая анизотропия и анизотропная магнитострикция редкоземельных соединений на основе железа и кобальта : дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.11 / Н. В. Кудреватых. Екатеринбург, 1995. 321 с.

*Тейлор К.* Интерметаллические соединения редкоземельных металлов / К. Тейлор. М. : Мир, 1974. 221 с.

Тейлор К. Физика редкоземельных соединений / К. Тейлор, М. Дарби ; пер. с англ. Б. В. Шульгина ; под ред. С. В. Вонсовского. М. : Мир, 1974. 374 с.

Уайт Р. Квантовая теория магнетизма : пер. с англ. 2-е изд., испр. и доп. / Р. Уайт. М. : Мир, 1985. 304 с.

Янке Е. Специальные функции : пер. с нем. / Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш. М. : Наука, 1977.

Andoh Y. Magnetization and Magnetocrystalline Anisotropy of  $Y_{1-x}R_xCo_5$  (R = Pr and Sm) Compounds / Y. Andoh, H. Fujii, H. Fujiwara et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. Vol. 51. P. 435–440.

Freeman A. J. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions / A. J. Freeman, R. E. Watson // Phys. Rev. 1962. Vol. 127. P. 2058–2075.

Szpunar B. The local spin and orbital moments and the local magnetocrystalline anisotropy in intermetallic compounds / B. Szpunar // J. Less-Comm. Met. 1987. Vol. 127. P. 55–59.

U.S. Geological Survey : сайт. URL: <http://pubs.usgs.gov/of/1998/0219a/> (дата обращения: 22.09.2015).

Vereschagin Yu. A. Rare-Earth Magnets in Russia: Raw Materials, Processing, Properties Control and Output Issues / Yu. A. Vereschagin, N. V. Kudrevatykh, M. A. Malygin et al. // J. of Iron and Steel Research International. 2006. Vol. 13. P. 23–32.

Учебное издание

**Кудреватых** Николай Владимирович  
**Волегов** Алексей Сергеевич

**МАГНЕТИЗМ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*  
Редактор *С. Г. Галинова*  
Корректор *С. Г. Галинова*  
Компьютерная верстка *Г. Б. Головиной*

План изданий 2015 г. Подписано в печать 20.11.2015.  
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times.  
Уч.-изд. л. 10,2. Усл. печ. л. 11,63. Тираж 100 экз. Заказ 424.

Издательство Уральского университета  
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: + (343) 350-56-64, 350-90-13  
Факс +7 (343) 358-93-06  
E-mail: [press-urfu@mail.ru](mailto:press-urfu@mail.ru)

Для заметок

---



Для заметок

---



### **Кудреватых Николай Владимирович**

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов УрФУ. Под его руководством открыт ряд новых направлений в исследованиях магнетизма редкоземельных сплавов и соединений, созданы уникальные методики их получения и изучения. Автор свыше 250 научных публикаций, 14 изобретений. Лауреат премии им. И. И. Ползунова за выдающиеся достижения в изобретательстве и рационализации (1999). Награжден серебряной медалью ВДНХ за экспонат «Редкоземельные магниты» (1990), золотой медалью международной выставки в Женеве за экспонат «Способ получения нанокристаллического сплава» (2008). Сфера научных интересов – магнетизм магнито-твердых редкоземельных сплавов и соединений.



### **Волегов Алексей Сергеевич**

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов, старший научный сотрудник отдела магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук УрФУ. В 2012 г. присвоено звание «Лучший преподаватель УрФУ», в 2013 г. удостоен звания «Преподаватель года» Свердловской области. Сфера научных интересов – наноструктурированные магнитотвердые материалы и различные виды взаимодействий в них.